

РОЗДІЛ 3. ДВОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

3.1. Ізобарно-ізотермічний потенціал

Розглянемо двокомпонентні конденсовані системи, тобто системи, які мають незначний тиск пари і в досліджуваному інтервалі температур його можна прийняти за сталу величину. У цьому випадку для геометричного зображення системи в координатах температура–концентрація достатньо площини.

Правило фаз Гіббса для двокомпонентних конденсованих систем має вигляд:

$$C = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi \text{ (оскільки } K=2\text{)}.$$

Тоді залежність варіантної системи від кількості фаз буде:

$\Phi=1, C=2$ – диваріантна рівновага,

$\Phi=2, C=1$ – моноваріантна рівновага,

$\Phi=3, C=0$ – нонваріантна рівновага.

Максимальне число фаз, що знаходяться в рівновазі в двокомпонентній конденсованій системі дорівнює трьом.

Склад подвійної системи виражається відрізком на осі абсцис, довжина якого приймається за одиницю, якщо склад вихідних компонентів даний в частках, або за 100 одиниць, якщо склад виражається у відсотках. Відношення ваги речовини до ваги всієї суміші, називається ваговою часткою даної речовини в суміші. Сума вагових часток дорівнює одиниці. Вагові частки помножені на 100 дають вагові відсотки ($\Sigma \text{ваг}\% = 100$). Мольною часткою називається відношення кількості молей даної речовини до загального числа молей всіх речовин в суміші. Помноживши мольні частки на 100, одержимо мольні відсотки. Для простих (у хімічному відношенні) речовин, наприклад металів, замість мольних часток або мольних відсотків, використовують атомні частки, або атомні відсотки.

Нехай A і B – компоненти, x_A і x_B – вагові частки, X_A і X_B – мольні частки, M_A і M_B – відповідно молекулярні маси компонентів. Якщо в одній ваговій одиниці суміші буде x_A вагових одиниць компонента A і x_B вагових одиниць компонента B , то розділивши вагові одиниці на молекулярні маси, одержимо число молей в одній ваговій частині суміші: x_A/M_A ; x_B/M_B ; $(x_A/M_A + x_B/M_B)$ – загальне число молей. Тоді мольні частки компонентів складають:

$$X_A = \frac{x_A / M_A}{x_A / M_A + x_B / M_B} = \frac{M_B x_A}{x_A M_B + x_B M_A} = \frac{M_B x_A}{M_A + (M_B - M_A) x_A}; \quad (50)$$

$$X_B = \frac{M_A x_B}{M_B + (M_A - M_B) x_B}. \quad (51)$$

Взаємодія між компонентами у багатокомпонентних системах має складний характер. Зупинимось на трьох основних типах фазових станів при взаємодії різнорідних компонентів:

1. *Сполуки*. Ознакою того, що дана фаза відноситься до хімічних сполук, є наявність хімічного зв'язку між складовими компонентами і відмінність її кристалічної ґратки від ґраток елементів, з яких вона утворена.
2. *Тверді розчини*. Ознакою утворення твердого розчину є збереження типу кристалічної ґратки компонента розчинника, але з іншими розмірами елементарної комірки. Звідси випливає, що необмежена розчинність можлива тільки в тому випадку, коли вихідні компоненти мають ґратку одного або спорідненого типів (ізоморфні).

Компоненти можуть утворювати розчини необмеженої та обмеженої розчинності з різним ступенем цього обмеження і різною температурною залежністю межі насичення розчину. На основі розчинника – хімічного елементу – можливі два типи твердих розчинів.

а) *Розчини заміщення*: атоми розчиненого елементу займають позиції атомів розчинника у вузлах кристалічної ґратки, тобто заміщують їх.

б) *Розчини вкорінення (проникнення)*: атоми розчиненого елементу займають міжвузловинні позиції (пустоти) у ґратці розчинника, вкорінюючись між атомами останнього. У цьому випадку атоми, що розчиняються, повинні бути значно меншими від атомів розчинника. У напівпровідниках досить часто зустрічаються випадки, коли розчинений елемент займає частково позиції заміщення і частково позиції вкорінення, тобто має місце ніби суперпозиція двох типів твердих розчинів.

Необмежена розчинність можлива тільки у розчинах заміщення.

Якщо твердий розчин утворюється на основі сполуки, то до вказаних двох можливих типів твердих розчинів додається третій:

в) *Розчини віднімання*: один з елементів, що утворює сполуку, присутній у кількості, що перевищує формульну (ніби розчинений у сполуці стехіометричного складу), але при цьому займає у кристалічній ґратці сполуки властиві йому позиції, а відповідна частина позицій другого елементу залишається незайнятою (вакантною).

Нарешті, необхідно відмітити, що тверді розчини всіх типів можуть бути *упорядкованими* і *неупорядкованими*.

3. *Механічні суміші* утворюються з двох (або більше) фаз. Фазами, що утворюють суміш, можуть бути елементи або сполуки, а також тверді розчини на їх основі. Утворення сумішей відбувається або за рахунок виділення другої фази із пересичених розчинів, або шляхом евтектичних (перитектичних) перетворень.

Зауважимо, що в межах однієї двокомпонентної системи в різних інтервалах концентрацій можуть реалізуватися (і часто реалізуються) кілька із перерахованих випадків, що приводить до ускладнення діаграми стану.

Як зазначалось вище, рівноважним станом при даних умовах ($p=const$, $T=const$) буде такий, який характеризується мінімумом термодинамічного потенціалу G , що визначається за формулою

$$G = U + pV - TS = H - TS, \quad (52)$$

де U – внутрішня енергія системи, що дорівнює сумі $U_0 + \gamma + \varepsilon$ (тут U_0 – потенційна енергія ґратки при $T=0$; γ – енергія теплових коливань атомів при даній температурі; ε – енергія пружних деформацій ґратки за рахунок розчинення чужорідних атомів); p – зовнішній тиск; V – об'єм, який займає система; S – ентропія; T – абсолютна температура; H – ентальпія (тепловміст), що дорівнює $U + pV$.

Ентропія завжди додатня і зростає з підвищенням температури, тому із зростанням температури G зменшується (рис. 21); при цьому крива $G(T)$ завжди обернена випуклістю догори.

Якщо порівняти температурні залежності G для двох фаз, то нахил кривих завжди буде різним внаслідок різної ентропії, тому криві повинні перетнутися. Нахил кривої $G = f(T)$ буде більш крутим для тієї фази, у якій S буде більшою. Ентропія рідкої фази більша, ніж твердої того ж складу, тому крива для рідкої фази знижується більш різко. Точка перетину $T_{рівн}$ відповідає температурі фазового перетворення. Нижче і вище цієї температури стабільними є різні фази, що мають відповідно меншу величину G .

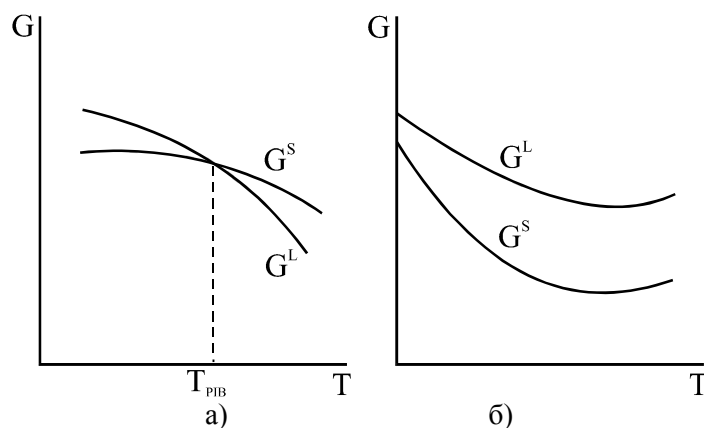


Рис.21. Залежність термодинамічного потенціалу для рідкої і твердої фаз від температури і складу (а); для температури, що відповідає твердому стану всіх складів(б)

Якщо система являє є механічною сумішшю двох фаз, кожна з яких характеризується певними значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу, внутрішньої енергії, ентропії і об'ємів ($G_1, G_2, U_1, U_2, S_1, S_2, V_1, V_2$), то ізобарний потенціал даної суміші дорівнює:

$$G = G_1 + G_2 = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2) + p(V_1 + V_2) = H_1 + H_2 - T(S_1 + S_2). \quad (53)$$

Він залежить від маси речовин, оскільки від маси залежать U, S, V . Тому ізобарно-ізотермічний потенціал може бути віднесений до 1 кг речовини (питомий ізобарний потенціал), до 1 моля (мольний ізобарний потенціал). Питомий ізобарно-ізотермічний потенціал для механічної суміші (при $T = \text{const}, p = \text{const}$) є величина адитивна і може бути розрахований із його значень для окремих компонентів за правилом змішування. Якщо A і B – компоненти, G_A і G_B – відповідні питомі ізобарні потенціали, а x_A, x_B – вагові долі компонентів, то ізобарно-ізотермічний потенціал компонентів, що знаходяться в одній ваговій частині суміші, буде $x_A G_A, x_B G_B$. Їх сума дорівнює ізобарно-ізотермічному потенціалу одної вагової частини суміші:

$$G = x_A G_A + x_B G_B, \quad (54)$$

що графічно представлено на рис. 22. При сталих температурі й тиску, зміна термодинамічного потенціалу G суміші компонентів A і B від її складу носить лінійний характер і зображається прямою лінією, яка з'єднує відповідні значення термодинамічних потенціалів (G_A і G_B).

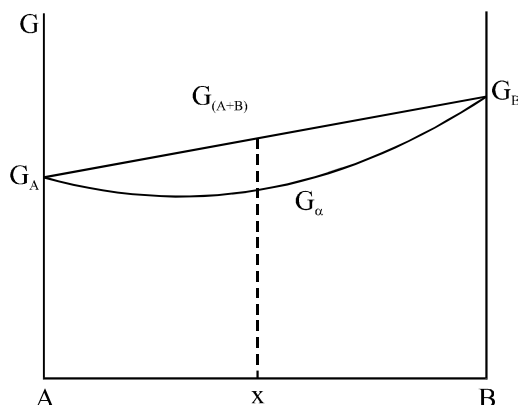


Рис.22. Хід лінії ізобарно-ізоермічного потенціалу суміші та твердого розчину

Якщо між компонентами A і B утворюється неперервний ряд α -твердих розчинів, то їх термодинамічний потенціал G_{α} від складу зображається плавною кривою, яка своєю випуклістю обернена у бік осі концентрацій і дотикається до ординат компонентів A і B у точках G_A і G_B . Твердий розчин є більш стійким, ніж суміш кристалів компонентів A і B того ж складу, оскільки термодинамічний потенціал твердого розчину менший за термодинамічний потенціал суміші.

Відповідь на питання, утворюється або не утворюється твердий розчин у системі, залежить від того, чи знаходиться крива ізобарно-ізоермічного потенціалу для твердого розчину (протягом всього концентраційного інтервалу або на його певній ділянці) нижче за криву ізобарно-ізоермічного потенціалу для фазової суміші $A+B$.

Побудову кривих ізоермічних потенціалів здійснюють на основі розрахунків за рівнянням $G=H-TS$. У даному рівнянні S являє собою ентропію змішування, і оскільки вона завжди буде величиною додатною (змішування завжди приводить до зростання ентропії системи), то член рівняння $-TS < 0$ і G -крива завжди буде проходити нижче за H -криву.

Різні співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів відповідно приводять до різної форми кривої ізобарного потенціалу (рис. 23). На рис. 23 а наведено найбільш сприятливий випадок для утворення неперервних рядів твердих розчинів: H -крива витягнута вниз. З накладанням на неї величини $-TS$ -кривої, що також витягнута

вниз, одержуємо G -криву, дуже сильно витягнуту вниз, яка протягом усього концентраційного інтервалу знаходиться нижче кривої ізобарно-ізотермічного потенціалу термодинамічно нестійкої фазової суміші.

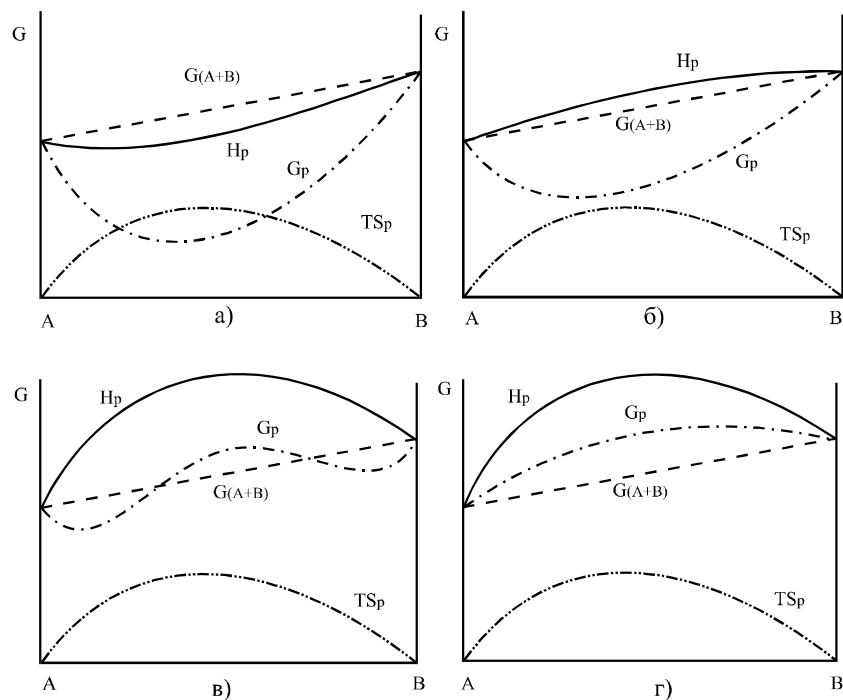


Рис.23. Форми кривої ізобарно-ізотермічного потенціалу при різних співвідношеннях ентальпійного та ентропійного факторів

На рис. 23 б наведено менш сприятливий випадок, коли H -крива близька до прямої лінії ідеальних розчинів (трохи витягнута вниз або вверх). Якщо значення $-TS$ -кривої спроможні понизити значення G -кривої щодо значень ізобарного потенціалу фазової суміші, то знову більш термодинамічно стійким буде неперервний твердий розчин.

На рис. 23 в наведено випадок, коли H -крива сильно витягнута вверх (відбувається ендотермічний процес розчинення) і протягом всієї середньої частини G -кривої зберігається випуклість доверху і тільки в області, що характеризуються великим вмістом того або

іншого компонента, виникають дві потенційні ями (ізобарно-ізотермічний потенціал твердого розчину менший за ізобарно-ізотермічний потенціал фазової суміші) внаслідок значної зміни ентропійного фактора. Даний випадок відповідає утворенню граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів.

На рис. 23 г наведено гіпотетичний випадок, коли вплив ентальпійного фактора (його вгнутість) по краях діаграми перекриває вплив ентропійного фактора, що приводить до зникнення потенційних ям. Даний випадок відповідає повній відсутності розчинності компонентів один в одному.

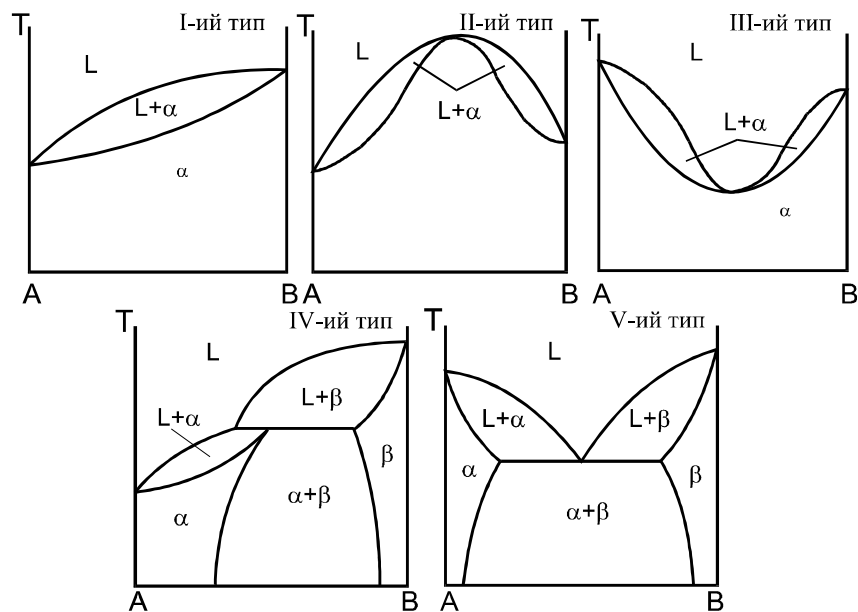


Рис.24. Типи діаграм стану з утворенням твердих розчинів за Розебомом

Із розгляду ізоTERM питомого ізобарного потенціалу рідких і твердих розчинів Г.Розебом теоретично вивів п'ять можливих типів діаграм стану (рис. 24). I–III типи характеризуються необмеженою розчинністю компонентів як в рідкій, так і твердій фазах (II і III типи з відповідними екстремумами на кривих моноваріантних рівноваг). IV–V типи діаграм описують утворення обмежених твердих розчинів на

основі вихідних компонентів і характеризуються перитектичною і евтектичною взаємодією відповідно.

Розглянемо хід кривої $G = f(X_B^A)$ поблизу компонента A (рис. 21 б), тобто в області дуже розведених розчинів.

У цій області dG/dX_B^A з одного боку, дорівнює тангенсу кута α між дотичною до кривої $G=f(X)$ і віссю x , а з іншого – хімічному потенціалу компонента B у розчині з концентрацією X_B^A :

$$dG/dX_B^A = \mu_B = \operatorname{tg} \alpha. \quad (55)$$

Для дуже розведених (ідеальних) розчинів

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln X_B, \quad (56)$$

де μ_B^0 – хімічний потенціал чистого компонента B , величина, що залежить тільки від природи компонента B ; R – універсальна газова стала.

Одержуємо

$$dG/dX_B^A = \mu_B^0 + RT \ln X_B. \quad (57)$$

Для нескінченно розведених розчинів $X_B \rightarrow 0$ і відповідно $\ln X_B \rightarrow -\infty$. Це означає, що кут $\alpha \rightarrow 270^\circ$ і крива $G = f(X)$ торкається осі координат. Але особливо важливо те, що при малих концентраціях компонента B відношення dG/dX_B^A є завжди від'ємною величиною. Отже, розчинення домішки в чистому компоненті завжди супроводжується зменшенням термодинамічного потенціалу системи. Це означає, що самовільний процес завжди повинен йти у бік забруднення термодинамічно нестійкого чистого компонента.

Необхідно мати на увазі, що з підвищенням температури криві $G = f(X)$ зміщуються до менших значень G (рис. 21).

З термодинаміки випливає, що утворення ідеального розчину в стандартних умовах супроводжується зміною термодинамічного потенціалу, який визначається з виразу

$$\Delta G = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \quad (58)$$

де X_A і X_B – відповідно концентрація компонентів A і B у розчині.

У випадку рівноважного співіснування двох ідеальних розчинів (рідкого і твердого) з врахуванням відліку від стандартного стану ($T_{пл.A} > T_{пл.B}$) зміна термодинамічного потенціалу окремо для кожного з розчинів запишеться так:

$$\Delta G_{зм}^L = X_A^L \cdot \Delta G_{нлА} + RT(X_A^L \ln X_A^L + X_B^L \ln X_B^L), \quad (59)$$

$$\Delta G_{зм}^S = X_B^S \cdot \Delta G_{нлВ} + RT(X_A^S \ln X_A^S + X_B^S \ln X_B^S). \quad (60)$$

У той же час

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (61)$$

Для чистого компонента у точці його плавлення термодинамічні потенціали рідкої і твердої фаз дорівнюють $\Delta G^{T=T_{нл}} = \Delta H_{нл} - T \Delta S_{нл} = 0$, звідки $\Delta H_{нл} = T_{нл} \Delta S$ і $\Delta S = \Delta H_{нл} / T_{нл}$. При температурі, відмінній від $T_{нл}$, $\Delta G^{T \neq T_{нл}} = \Delta H_{нл} - T \Delta S_{нл} \neq 0$.

Враховуючи залежність $\Delta H_{нл} = T_{нл} \Delta S$ і нехтуючи незначною температурною залежністю $\Delta H_{нл}$ і $\Delta S_{нл}$ при заміні $\Delta S_{нл}$ відношенням $\Delta H_{нл} / T_{нл}$, одержуємо для кожного з компонентів при $T \neq T_{нл}$ відповідно

$$\Delta G_{нлА} = \Delta H_{нлА} \left(1 - \frac{T}{T_{нлА}} \right) \quad (62)$$

і

$$\Delta G_{нлВ} = \Delta H_{нлВ} \left(1 - \frac{T}{T_{нлВ}} \right). \quad (63)$$

При рівновазі рідкої і твердої фаз хімічний потенціал компонента, наприклад В, однаковий як в рідкому, так і в твердому розчині, отже, однакові й відношення $dG_{зм}^S / dX_B = dG_{зм}^L / dX_B$.

Диференціювання рівняння (59) і (60) з врахуванням того, що $X_A = 1 - X_B$, дає відповідно

$$\frac{d\Delta G_{зм}^L}{dX_B} = -\Delta G_{нлА} + RT(-\ln X_A^L + \ln X_B^L), \quad (64)$$

$$\frac{d\Delta G_{зм}^S}{dX_B} = -\Delta G_{нлВ} + RT(\ln X_B^S - \ln X_A^S). \quad (65)$$

Замінюючи $\Delta G_{нлА}$ і $\Delta G_{нлВ}$ їх значеннями з (62) і (63), та прирівнюючи праві частини рівностей (61) і (62), одержуємо

$$-\ln \frac{X_B^S}{X_B^L} + \ln \frac{X_A^S}{X_A^L} = \frac{\Delta H_{нлА}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{нлА}} \right) - \frac{\Delta H_{нлВ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{нлВ}} \right). \quad (66)$$

Якщо взяти сплави, що розташовані в області чистого компонента A , то значення $\ln \frac{X_A^S}{X_A^L}$ і $\frac{\Delta H_{nлA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nлA}} \right)$ прямують до нуля, оскільки X_A^S і $X_A^L \rightarrow 1$, а $1/T \rightarrow 1/T_{nл}$. Звідси одержуємо

$$\ln \frac{X_B^S}{X_B^L} = \frac{\Delta H_{nлB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nлB}} \right). \quad (67)$$

Повторюючи аналогічні міркування для діаграми в області чистого компонента B , маємо

$$\ln \frac{X_A^S}{X_A^L} = \frac{\Delta H_{nлA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nлA}} \right). \quad (68).$$

Використання ряду припущень приводить до залежності

$$\ln X_A^L = \ln(1 - X_B^L) = \frac{\Delta H_{nлA}}{R} \left(\frac{1}{T_{nлA}} - \frac{1}{T} \right), \quad (69)$$

яка є рівнянням лінії ліквідусу для рівноваги з α -твердим розчином в області малих концентрацій компонентів B .

Якщо рідкий розчин ідеальний, а твердий розчин розведений регулярний (тобто зміна ентальпії при змішуванні атомів різного роду в твердому розчині $\Delta H_{me} \neq 0$), то вирази типу (67) і (68) набувають вигляду

$$\ln \frac{X_B^S}{X_B^L} = \frac{\Delta H_{nлB} - \Delta H_{T_6}}{RT} - \frac{\Delta S_{nлB}}{R} \quad (70)$$

або

$$\ln \frac{X_B^S}{X_B^L} = \frac{\Delta H_{nлB} - \Delta H_{T_6}}{RT} - \frac{\Delta H_{nлB}}{RT_{nлB}}. \quad (71)$$

Нарешті, в найбільш загальному вигляді для реальних розчинів вирази (67) і (68) перетворюються в рівняння

$$\ln \frac{X_B^S}{X_B^L} = \frac{\Delta H_{nлB} + \Delta H_L - \Delta H_S}{RT} - \frac{\Delta S_{nлB} + \Delta S_L - \Delta S_S}{R}, \quad (72)$$

де $\Delta H_{nл}$ і $\Delta S_{nл}$ – ентальпія і ентропія плавлення того компонента, відношення концентрацій якого у твердій і рідкій фазах розглядається

в лівій частині рівності; ΔH_L , ΔH_S , ΔS_L і ΔS_S – відповідно ентальпія і ентропія змішування компонентів у рідкій і твердій фазах.

Однак використовувати рівняння (72) для побудови ліній ліквідусу і солідусу не вдається внаслідок відсутності термодинамічних характеристик розчинів і їх температурної та концентраційної залежності. Вони відомі лише для дуже обмеженого числа систем. Тому тепер завдання частіше розв'язується в оберненій послідовності: експериментально будують діаграми стану і за положенням ліній ліквідусу і солідусу на цих діаграмах визначають термодинамічні характеристики для даної системи.

Відношення X^S/X^L у виразах (67) і (68) є важливою характеристикою рівноваги між твердою і рідкою фазами (кристал – розплав). Це відношення концентрації розчиненого компонента у твердій фазі до його концентрації у рідкій фазі при тій же температурі $K=X^S/X^L$ називають *коефіцієнтом розподілу*.

Оскільки лінії ліквідусу і солідусу, як правило, криволінійні, коефіцієнт розподілу K залежить від концентрації X_i . Коефіцієнт розподілу $K>1$ відповідає тому випадку, коли незначні порції іншого компонента підвищують температуру плавлення розчинника (основного компонента), і, навпаки, $K<1$ – коли температура плавлення розчинника знижується при розчиненні в ньому незначної кількості іншого компонента.

Термодинамічний аналіз дозволяє якісно, а в багатьох випадках і напівкількісно, пояснити перехід від діаграми стану з необмеженою розчинністю до інших типів діаграм стану, а також передбачити характер можливого переходу.

Вихідним пунктом для з'ясування питання про результат взаємодії атомів різного сорту при їх змішуванні є ознака зміни термодинамічного потенціалу:

$$\Delta G_{3M} = \Delta H_{3M} - T_{3M} \Delta S_{3M}. \quad (73)$$

Зміна ентальпії змішування ΔH_{3M} складним чином залежить від ряду факторів, основними з яких є два:

- а) *хімічний*, що враховує ступінь хімічної спорідненості компонентів (їх валентність, електронегативність, тип кристалічної ґратки);
- б) *геометричний*, що враховує різницю в розмірах атомів

$$\text{взаємодіючих компонентів } \Delta R = \frac{R_A - R_B}{R_A}.$$

Підсилення хімічної спорідненості компонентів зменшує внутрішню енергію системи U і, відповідно, величину ентальпії, оскільки $H=U+PV=U_0+\gamma+\varepsilon+PV$. У цьому випадку ΔH повинна бути від'ємною.

Збільшення різниці у розмірах взаємодіючих атомів $|\Delta R|$ повинно викликати зростання внутрішньої енергії U і, відповідно, ентальпії H за рахунок збільшення енергії пружної деформації ґратки ε , при цьому ΔH повинна бути додатною.

При утворенні твердого розчину необхідно розрізняти випадки хімічної взаємодії атомів між найближчими сусідніми атомами одного сорту ($A-A$) або ($B-B$) і між найближчими атомами різного сорту ($A-B$). Відповідні ентальпії позначимо H_{AA} , H_{BB} і H_{AB} .

У випадку ідеального розчину енергія зв'язку пар атомів різного сорту буде дорівнювати середньому арифметичному від енергій зв'язку пар атомів одного сорту, тобто

$$H_{AB} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}). \quad (74)$$

У цьому випадку ентальпія змішування (теплота змішування) $\Delta H_{зм}$ або робота, яку необхідно затратити на перенос атомів компонента B до атомів компонента A , буде рівною нулю. У реальному розчині $\Delta H \neq 0$:

$$H_{зм} = H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}), \quad (75)$$

яка у відповідності із зазначеним вище може бути величиною від'ємною ($\Delta H_{зм} < 0$) або додатною ($\Delta H_{зм} > 0$).

Необхідно, однак, враховувати, що результат взаємодії компонентів визначається лише величиною ΔH тільки при низьких температурах $T \rightarrow 0$. З підвищенням температури у відповідності з виразом (73) стає значною роль добутку $T\Delta S_{зм}$ – так званого ентропійного члена.

Внаслідок цього ентропія різних фазових станів буде зменшуватися в наступному порядку: $S_{неупор} > S_{упор} > S_{спол}$.

До цього часу мова йшла про розупорядкованість, пов'язану з розподілом атомів різного сорту у вузлах ґратки. Існує ще розупорядкованість, яка зумовлена коливаннями атомів навколо вузлів ґратки. Вона тим більша, чим більша амплітуда коливань. У твердому розчині до теплових коливань динамічного характеру

додаються ще відхилення від ідеальних вузлових розташувань за рахунок різниці у розмірах атомів A і B , тобто статичні відхилення. Тому, окрім ентропії змішування необхідно ще враховувати ентропію коливання $S_{\text{колив}}$, пов'язану з відхиленнями від упорядкованого розташування атомів, що викликані динамічними і статичними спотвореннями.

Роль ентропії коливань можна проілюструвати двома прикладами:

1) Частота коливань атомів у ґратці тим більша, чим більші сили зв'язку між атомами. Наявність дефекту (вакансії, чужорідного атома) приводить до зменшення частоти коливань атомів, які знаходяться поблизу цього дефекту, і до додатної зміни ентропії коливання, а значить до зменшення величини G . Таким чином, наявність такого дефекту термодинамічно вигідно. З цим у значній мірі пов'язане утворення термічно стабільних вакансій у кристалічних речовинах при їх нагріванні до високих температур. Ця обставина є, очевидно, також однією з причин того, що для багатьох сполук максимум температури плавлення не відповідає стехіометричному складу сполуки, а дещо відмінному складу (у межах області гомогенності), що відповідає розчину віднімання на основі цієї сполуки.

2) Алотропічні перетворення при нагріванні проходять, як правило, з поглинанням тепла, отже, ΔH таких перетворень додатна. Для того, щоб у цих умовах ΔG було від'ємним, необхідно мати $\Delta S > 0$ і $T\Delta S > \Delta H$, що має місце внаслідок наявності $S_{\text{колив}}$. Із знаку теплового ефекту випливає, що сили зв'язку (і відповідно частоти коливань) більші у низькотемпературної модифікації і, отже, $\Delta S_{\text{колив}}$ при переході до модифікації з слабкішими зв'язками (з меншою частотою коливань) буде додатною. При низьких температурах переважну роль відіграє ΔH , при високих – $T\Delta S$.

Таким чином, необмежена розчинність повинна спостерігатися у таких системах, для яких $\Delta H_{\text{зм}} < 0$ як для рідкого, так і для твердого розчинів. Однак у залежності від співвідношення між абсолютними величинами $\Delta H_{\text{зм}}^S$ і $\Delta H_{\text{зм}}^L$ діаграми з необмеженою розчинністю мають свої особливості.

Розглянемо це для системи, в якій $T_{\text{пл}A} > T_{\text{пл}B}$. Якщо, починаючи з високих температур $T > T_{\text{пл}A} > T_{\text{пл}B}$ і до $T = T_{\text{пл}A}$ спостерігаємо, що $\Delta H_{\text{зм}}^L < 0$ і $\Delta H_{\text{зм}}^S < 0$, то діаграма стану характеризується утворенням

необмежених рядів твердих розчинів між компонентами A і B . Якщо ж при T_2 , більшій $T_{плA}$ і $T_{плB}$, у певному інтервалі концентрацій спорідненість компонентів A і B у твердому стані проявляється сильніше, ніж у рідкому стані, і відповідно $|\Delta H_{зм}^S|$ стане більшою, ніж $|\Delta H_{зм}^L|$, то на діаграмі стану лінії ліквідусу і солідусу набудуть вигляду кривих зі спільним максимумом, що відповідає цьому інтервалу.

Із зростанням абсолютної від'ємної величини за знаком $\Delta H_{зм}^S$ буде підсилюватися тенденція до упорядкованості твердого розчину. При високих температурах реалізації цієї тенденції буде протидіяти ентропія, оскільки $S_{неупор} > S_{упор}$. Отже, упорядкування буде проявлятися при відносно низьких температурах. Це означає, що повинна існувати рівноважна температура, при якій вільні енергії або термодинамічні потенціали упорядкованого та неупорядкованого розчинів рівні $G_{упор} = G_{неупор}$. При цій температурі, що позначається T_K (температура Курнакова),

$$H_{неупор} - T_K S_{неупор} = H_{упор} - T_K S_{упор} , \quad (76)$$

звідки

$$T_K = \frac{H_{упор} - H_{неупор}}{S_{упор} - S_{неупор}} = \frac{\Delta H_{упор}}{\Delta S_{упор}} . \quad (77)$$

При температурі вище T_K тепловий неупорядкований рух атомів настільки підвищує імовірність подолання сил притягання різнорідних атомів, що упорядкованість порушується. Температура T_K тим вища, чим більша $\Delta H_{упор}$. Виграш в енергії при упорядкуванні найчастіше пов'язаний із зменшенням енергії пружних викривлень ґратки розчину ε , але може бути пов'язаним і з енергією валентних електронів. За Фріделем енергія ε для розчинів кінцевої концентрації дорівнює:

$$\varepsilon = \frac{6\pi(\Delta R)^2 R_{AB}}{(1-\alpha)\chi_B} , \quad \alpha = \frac{(1+G)\chi_A R_B}{2(1-G)\chi_B R_A} ; \quad (78)$$

де R_A і R_B – атомні радіуси компонентів A і B ; R_{AB} – половина усередненої відстані між центрами сусідніх атомів A і B у розчині; χ_A і χ_B – коефіцієнти стискування компонентів A і B ; G – модуль пружності при зсуві.

Звідси випливає, що T_K тим вища, чим більше $\Delta R = \frac{R_A - R_B}{R_A}$.

Але чим вища T_K , тим більша дифузійна рухливість і, отже, вища імовірність досягнення рівноважного упорядкованого стану. Тому у тих випадках, коли ΔR велика, T_K висока, і упорядкування досягається легко; а у тих випадках, коли ΔR мала, T_K низька і по кінетичних причинах упорядкування може не реалізуватися або реалізуватися тільки частково.

По-іншому буде змінюватися вигляд діаграми з необмеженою розчинністю у тому випадку, коли сили хімічного зв'язку атомів іншого роду слабкі й при утворенні твердого розчину все більше переважають енергія пружної деформації та сили відштовхування. У цьому випадку теплота змішування $\Delta H_{зм}$ – величина додатня.

При температурі $T_1 > T_{нлA} > T_{нлB}$ виконується нерівність $\Delta H_{зм}^S > \Delta H_{зм}^L > 0$, і крива $\Delta G = f(X)$ для рідкого розчину розташована у всьому інтервалі концентрацій нижче, ніж для твердого.

Якщо ж у певному інтервалі температур $T_2 < T_{нлB} < T_{нлA}$ і концентрацій $\Delta H_{зм}^S < \Delta H_{зм}^L$ (тобто сили відштовхування між атомами різного сорту будуть ускладнювати утворення твердого розчину), то відповідно лінії ліквідусу і солідусу матимуть вигляд кривих із спільним мінімумом, що припадає на згадуваний інтервал концентрацій.

Із збільшенням абсолютної величини додатного $\Delta H_{зм}$ (із зростанням ϵ) буде зростати тенденція до утворення зв'язків $A-A$ і $B-B$ замість зв'язків типу $A-B$, тобто до утворення механічної суміші. При високих температурах, близьких до $T_{нл}$, реалізації цієї тенденції будуть перешкоджати ентропія, оскільки $S_{тв.p.} > S_{зм}$. Отже, сплави будуть кристалізуватися у вигляді твердих розчинів, але при більш низьких температурах все сильніше буде проявлятися роль ϵ , і твердий розчин буде розпадатися, перетворюючись у механічну суміш розчинів меншої концентрації. Таким чином, у випадку $\Delta H_{зм} > 0$ при високих температурах $G_{тв.p.} < G_{зм}$, а при низьких температурах $G_{тв.p.} > G_{зм}$. Отже, повинна існувати рівноважна температура $T_{рівн}$, при якій $G_{тв.p.} = G_{зм}$. При цій температурі $H_{зм} - T_{рівн} S_{зм} = H_{тв.p.} - T_{рівн} S_{тв.p.}$ і $T_{рівн} (S_{тв.p.} - S_{зм}) = H_{тв.p.} - H_{зм}$.

Звідки

$$T_{\text{рівн}} = \frac{H_{\text{тв.р}} - H_{\text{зм}}}{S_{\text{тв.р}} - S_{\text{зм}}} = \frac{\Delta H_{\text{зм}}}{\Delta S_{\text{зм}}} . \quad (79)$$

Якщо ΔH невелика, то $T_{\text{рівн}}$ низька, тобто розпад твердого розчину може і не відбутися, оскільки для цього необхідна певна дифузійна рухливість.

З подальшим збільшенням ΔH температура $T_{\text{рівн}}$ підвищується, а мінімум температури плавлення одночасно понижується до тих пір, поки їх значення не співпадуть і не перекриються. Це призведе до перетворення діаграми стану з необмеженою розчинністю у діаграму нового типу – з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів A і B (евтектичним або перитектичним перетвореннями).

3.2. Тверді розчини у двокомпонентних системах

3.2.1. Системи з утворенням неперервних рядів твердих розчинів

Утворення твердих розчинів у значній мірі змінює характер рівноваги в багатокомпонентних системах. Існування твердих розчинів, або “твердих однорідних комплексів кількох тіл, відношення між якими можуть змінюватися при збереженні однорідності” було відкрито Я.Вант-Гоффом при встановленні відхилень від закону Ф.Рауля.

А.Ле Шательє неодноразово висловлював думку про велике значення твердих розчинів для розвитку техніки. Пізніше тверді розчини були знайдені практично для всіх класів хімічних сполук, і це надало право М.Курнакову у своїй роботі “Розчини і сплави” відмічати універсальність явища утворення твердих розчинів для всіх класів органічних і неорганічних речовин, а також природних матеріалів. Вже перші результати вивчення металевих систем показали, що утворення твердих розчинів на основі чистих металів і хімічних сполук – явище дуже поширене. При цьому спостерігається глибока зміна фізичних і хімічних властивостей – зменшення електропровідності, збільшення хімічної стійкості і т.д. А.Матіссеном була знайдена закономірність зміни електропровідності при утворенні металевих твердих розчинів: перші порції легуючого компонента виявляються більш ефективними, ніж наступні. Надалі така

закономірність була підтверджена у працях М.Курнакова і поширена на інші фізичні, зокрема, механічні властивості. На основі успіхів у вивченні будови атомів і молекул, структури кристалів у роботах Г.Грімма, В.Гольдшміда, В.Юм-Розері були сформульовані умови утворення твердих розчинів у металевих сплавах і сольових системах.

Діаграми стану, в яких компоненти A і B необмежено розчиняються один в одному у твердому і рідкому станах, зустрічаються у системах, компонентами яких можуть бути як хімічні елементи, так і сполуки. Необхідною (але недостатньою) передумовою утворення неперервних твердих розчинів є повна розчинність компонентів у рідкому стані. Умовами утворення неперервних твердих розчинів заміщення є:

- схожість хімічної природи компонентів (однаковий тип хімічного зв'язку);
- близькі за значеннями термодинамічні характеристики ($\Delta G_{f,298}^0$, $\Delta H_{f,298}^0$, S_{298}^0 , $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$);
- однотипність кристалічних ґраток компонентів;
- близькість розмірних факторів атомів компонентів або їх елементарних комірок (повинні відрізнятися не більше ніж на 10–15%).

Дані умови носять якісний характер і не завжди справджуються. Неперервні ряди твердих розчинів (від компонента A до компонента B) утворюють розчини заміщення, для яких характерне постійне число атомів різного сорту в елементарній комірці.

Б.Воздвиженський запропонував використовувати кількісні критерії утворення твердих розчинів. Перший критерій характеризує ступінь однотипності хімічного зв'язку в компонентах, а другий – близькість їх фізико-хімічних властивостей.

$$n_s \leq 1,10 \quad \text{і} \quad 4n_t^2 + n_v^2 \leq 1, \quad (80)$$

де n_s – ентропійний фактор (відношення ентропій плавлення компонентів S_A/S_B при $S_A > S_B$); n_m – температурний фактор, що дорівнює $1 - T_A/T_B$ (при $T_A < T_B$) і $1 - T_B/T_A$ (при $T_A > T_B$); n_v – об'ємний або розмірний фактор, що описується рівнянням $[(d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2] + b$ (де d_A , d_B , V_A , V_B – відповідні атомні діаметри і об'єми компонентів; b – поправка на різницю в їх валентностях).

У випадку утворення необмежених твердих розчинів виконується *правило Вегарда* – зміна параметрів ґратки у першому

наближенні носить лінійний характер і є величиною адитивною. Слід, однак, зауважити, що правило Вегарда властиве не для всіх систем.

Для побудови діаграм стану методом термодинамічного потенціалу вивчають залежність даної величини від складу для різних фаз при різних температурах у результаті чого одержують різні типи діаграм стану. Криві термодинамічного потенціалу для рідких і твердих розчинів системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах при температурах T_1 – T_4 наведені на рис. 25.

При температурі T_1 , яка співпадає з температурою плавлення більш тугоплавкого компонента B , всі сплави знаходяться у рідкому стані і крива термодинамічного потенціалу рідини G_L знаходиться нижче кривої термодинамічного потенціалу твердого розчину G_S . Тільки на ординаті компонента B криві G_L і G_S дотикаються одна до одної у точці, яка відповідає термодинамічному потенціалу рідкого і твердого компонента B ($G_L^B = G_S^B$). При температурі T_2 криві термодинамічного потенціалу G_L і G_S перетинаються, в результаті чого до них можна провести загальну дотичну ab . Точки a і b характеризують склад рідкого $a(L)$ і твердого $b(S)$ розчинів, які знаходяться у рівновазі один з одним. З пониженням температури до T_3 точки перетину кривих термодинамічного потенціалу зміщуються у бік легкоплавкого компонента A . При температурі, що відповідає температурі плавлення компонента A ,

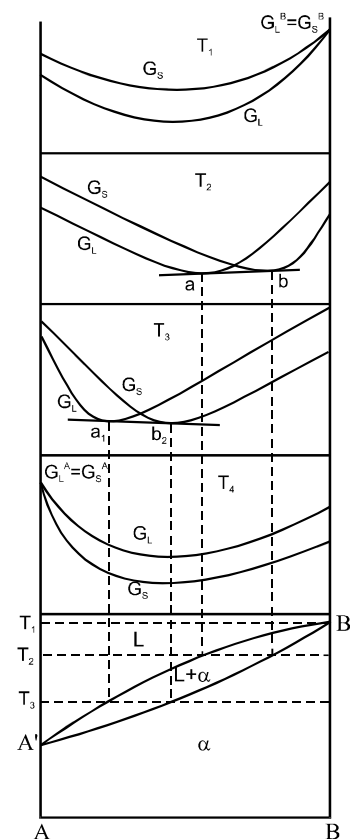


Рис.25. Побудова діаграми стану методом термодинамічного потенціалу

крива термодинамічного потенціалу G_S твердого розчину знаходиться нижче кривої G_L і тільки на ординаті компонента A вони дотикаються в точці, що відповідає термодинамічному потенціалу компонента A ($G_L^A = G_L^A$).

Якщо точки, що показують склад рівноважних фаз (рідкої і твердої) при різних температурах нанести на діаграму в координатах склад–температура, то одержимо діаграму стану для випадку утворення неперервного ряду твердих розчинів.

Діаграма стану двокомпонентної системи, що характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів (I-ий тип діаграм стану за Розебомом) представлена на рис. 26 а.

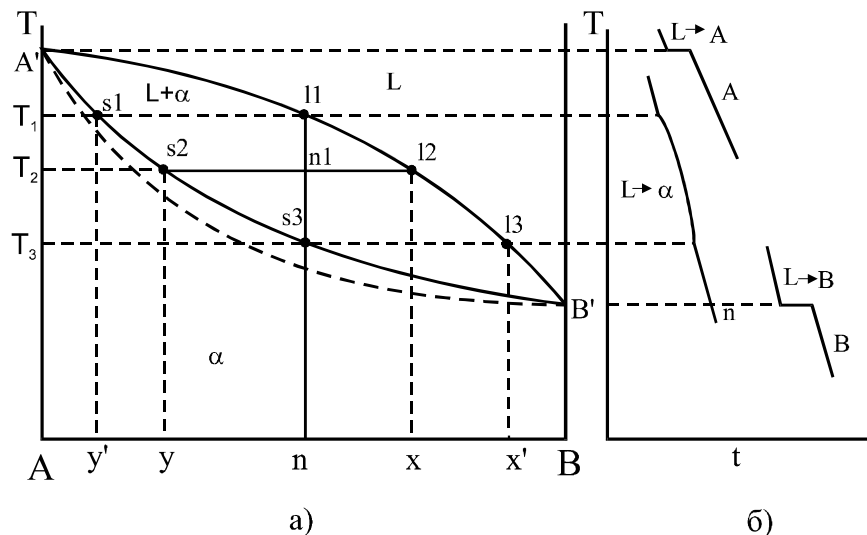


Рис.26. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням необмежених рядів твердих розчинів

Верхню криву називають кривою ліквідусу ($A'l_1l_2l_3B'$). Вона показує, як змінюється температура початку кристалізації сплавів у залежності від складу. При температурі вище даної кривої, всі сплави однофазні і перебувають у рідкому стані.

Нижню криву $A's_1s_2s_3B'$ називають кривою солідусу. Вона показує кінець кристалізації α -твердих розчинів. При температурах

нижче даної кривої всі сплави однофазні і перебувають у твердому стані. Між кривими ліквідусу і солідусу всі сплави двофазні (рідина і α -твердий розчин). Інтервал температур між кривими ліквідусу і солідусу називається інтервалом кристалізації.

На рис. 26 б наведено криві охолодження чистих компонентів A і B , а також твердого розчину складу n . Виходячи з правила фаз, кристалізація чистих компонентів – нонваріатний процес, що характеризується відповідними зупинками на кривих охолодження, у той час, як кристалізація α -твердого розчину, процес моноваріатний, а тому відбувається в інтервалі температур ($C=K-\Phi+I=2-2+1=1$). При температурі T_1 рідина складу l_1 стає насиченою щодо кристалів, і при найменшому пониженні температури із рідини складу точки l_1 , розташованій на кривій ліквідусу, виділяються перші кристали α -твердого розчину складу точки s_1 на кривій солідусу. За своїм хімічним складом вони відрізняються від вихідного сплаву n і збагачені компонентом A . Тобто, для систем І-го типу за Розебомом, тверда фаза збагачена тим компонентом, додавання якого підвищує температуру плавлення (І-ий закон Гіббса-Розебома). При температурі T_2 у рівновазі знаходиться рідина складу точки l_2 і α -твердий розчин складу точки s_2 . Відрізок ізотерми (l_2-s_2), який з'єднує фігуративні точки фаз, що знаходяться у рівновазі, називається *конодою*. При температурі T_3 , яка відповідає кінцю кристалізації, всі α -кристали приймуть склад точки s_3 . Таким чином, у процесі кристалізації склад рівноважної рідини змінюється по лінії ліквідусу ($l_1l_2l_3$), а кристалів α -твердого розчину по лінії солідусу ($s_1s_2s_3$). Концентрація у твердій фазі вирівнюється завдяки дифузії, що потребує досить повільного охолодження. Якщо ця умова не виконується, то в центральних частинах кристала буде більший вміст компонента A , ніж на периферії. Тому експериментальні точки на лінії солідусу будуть зміщені у напрямку компонента A (штрих-пунктирна лінія).

Кількісне співвідношення фаз, які знаходяться у рівновазі при будь-якій температурі в інтервалі кристалізації, визначається за допомогою *правила важеля*.

Для виведення цього правила необхідно виразити склад сплаву через вміст його рівноважних фаз. Розглянемо сплав n при температурі T_2 (фігуративна точка n_1 на рис. 26 а). Вміст компонента A

у кристалах складу точки s_2 вимірюється відрізком Bu , а рідини точки l_2 – відрізком Bx . Якщо масу кристалів позначити через m_α , а рідини m_L , то кількості компонента A у кристалах визначиться добутком $Bu \times m_\alpha$, а в рідині – $Bx \times m_L$. Тоді, загальний вміст компонента A у сплаві n_1 характеризує відрізок Bn :

$$\begin{aligned} Bn &= Bu \times m_\alpha + Bx \times m_L; & m_L &= 1 - m_\alpha; \\ Bn - Bx &= Bu \times m_\alpha + Bx \times (1 - m_\alpha); & Bn - Bx &= m_\alpha \times (Bu - Bx). \end{aligned}$$

Оскільки різниця $Bn - Bx$ і $Bu - Bx$ рівна відрізкам nx і xu , то здійснивши відповідні заміни відрізків, одержуємо:

$$nx = m_\alpha \times xu; \quad m_\alpha = nx/xu; \quad m_L = 1 - m_\alpha = 1 - nx/xu = (xu - nx)/xu = nu/xu.$$

Враховуючи те, що відрізки nx , nu і xu відповідно рівні відрізкам $n_1 l_2$, $n_1 s_2$ і $l_2 s_2$, правило важеля можна записати у вигляді рівняння:

$$m_\alpha/m_L = (nx/ny) : (nu/xu) = nx/ny, \quad m_\alpha/m_L = n_1 l_2 / n_1 s_2. \quad (81)$$

Аналогічні вирази одержимо і для компонента B , провівши аналогічні міркування. Згідно з правилом важеля, кількість кристалів у сплаві n при температурі T_2 визначається відношенням відрізків $n_1 l_2 / l_2 s_2$, тобто відношенням частини коноди, що прилягає до кривої ліквідусу, до всієї коноди. Аналогічно, кількість рідини визначається відношенням відрізків $n s_2 / l_2 s_2$, тобто відношенням частини коноди, яка знаходиться біля лінії солідусу, до всієї коноди.

На рис. 27 представлена діаграма стану двокомпонентної системи $Cu-Ni$ з утворенням неперервних рядів твердих розчинів між вихідними компонентами. Лінії ліквідусу і солідусу системи $Cu-Ni$ складаються із кривих, що з'єднують точки плавлення чистих компонентів; зміна електропровідності для відпалених сплавів підлягає закону Курнакова–Матіссена (додавання невеликих порцій другого компонента в області малих концентрацій приводить до різкої зміни властивостей).

На рис. 28 наведено діаграму стану системи $Tl_5Se_2Br-Tl_5Se_2I$. Схожість кристалохімічних і близькість термодинамічних параметрів тернарних сполук (таблиця 1) зумовлює утворення неперервних рядів твердих розчинів у даній системі. Зміна параметрів кристалічної ґратки має лінійний характер, що добре узгоджується з правилом Вегарда.

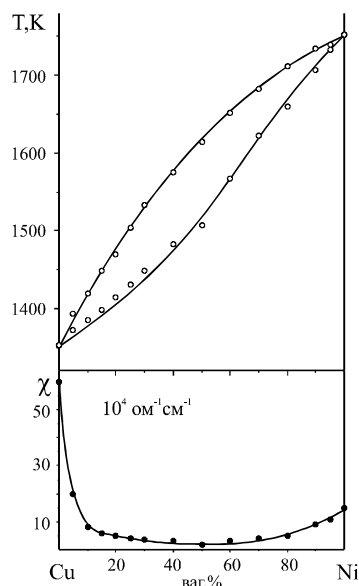


Рис.27. Система Cu–Ni

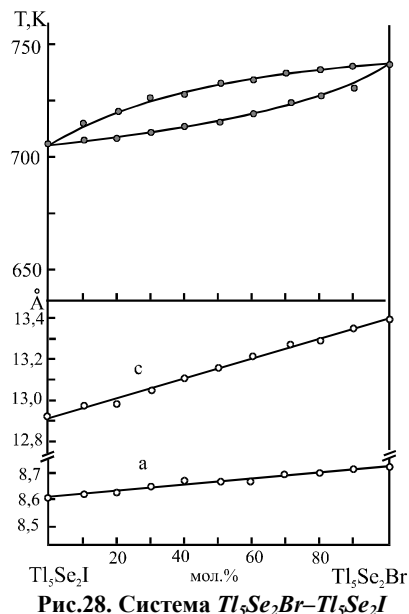


Рис.28. Система $Tl_5Se_2Br-Tl_5Se_2I$

Таблиця 1. Деякі властивості сполук Tl_5Se_2Br і Tl_5Se_2I

Сполука	$T_{пл}$, К	d , г/см ³	$\Delta H_{пл}$, кДж/мол	$\Delta S_{пл}$, Дж/молК	Сингонія, пр.група	Параметри ел.комірки, нм
Tl_5Se_2Br	745	8,55	136,1	182,6	тетрагон. I4/mcm	$a=8,6083$; $c=12,9205$
Tl_5Se_2I	710	8,22	138,5	192,1	тетрагон. I4/mcm	$a=8,6685$; $c=13,3812$

Діаграми стану систем, з екстремальними точками на кривих ліквідусу і солідусу, відповідають II–му та III–му типам за Розебомом. При утворенні неперервних рядів твердих розчинів на кривих ліквідусу та солідусу часто спостерігається точка мінімуму. Термодинамічно можливе утворення і точки максимуму, але такі діаграми стану зустрічаються дуже рідко.

Аналіз діаграм стану II–III типів за Розебомом показує, що характер ліквідусу та солідусу залежить від співвідношення температурного (n_T) і об'ємного (n_V) факторів, причому вирішальну роль відіграє величина n_V . Точки мінімуму на кривих ліквідусу та

солідусу утворюються при умові, що $n_V^2 > n_T$. Для сплавів, у яких температура плавлення проходить через екстремуми, відповідні їм рідкі і тверді фази мають однаковий склад (II-ий закон Гіббса–Розебома). При кристалізації даний сплав веде себе як чисті компоненти A або B . На кривих охолодження сплавів, які відповідають екстремальним точкам, чітко проявляються температурні зупинки (характерні для неваріантних процесів), аналогічні кривим охолодження чистих компонентів. Проте, згідно з правилом фаз, рівновага між розплавом L і α –необмеженими твердими розчинами моноваріантна ($C=2-2+1=1$). Це протиріччя пояснюється доповненням Ван дер–Ваальса до правила фаз, за яким будь-яка двокомпонентна система при ідентичності складу рівноважних фаз веде себе як однокомпонентна ($C=1-2+1=0$, рівновага неваріантна).

У загальному випадку правило фаз, із врахуванням рівнянь зв'язку між параметрами p , T , x (або μ_i), записується: $C=K+2-\Phi-\alpha$, а для конденсованих систем: $C=K+1-\Phi-\alpha$, де α – число незалежних рівнянь зв'язку між параметрами системи. Для випадку діаграм з екстремальними точками, в яких склад рідини ідентичний складу твердої фази ($L=S$), $\alpha=1$ і $C=2+1-2-1=0$.

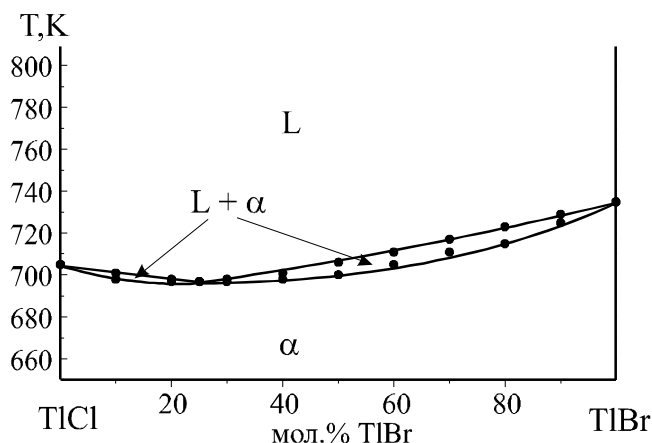


Рис.29. Система $TiCl-TiBr$

На рис. 29 наведено діаграму стану двокомпонентної системи $TiCl-TiBr$, яка характеризується необмеженою розчинністю між вихідними компонентами з мінімумом на кривих ліквідусу і солідусу (25 мол.% $TiBr$, 695 K).

Зустрічаються діаграми стану з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах і розривом розчинності при низьких температурах (рис. 30).

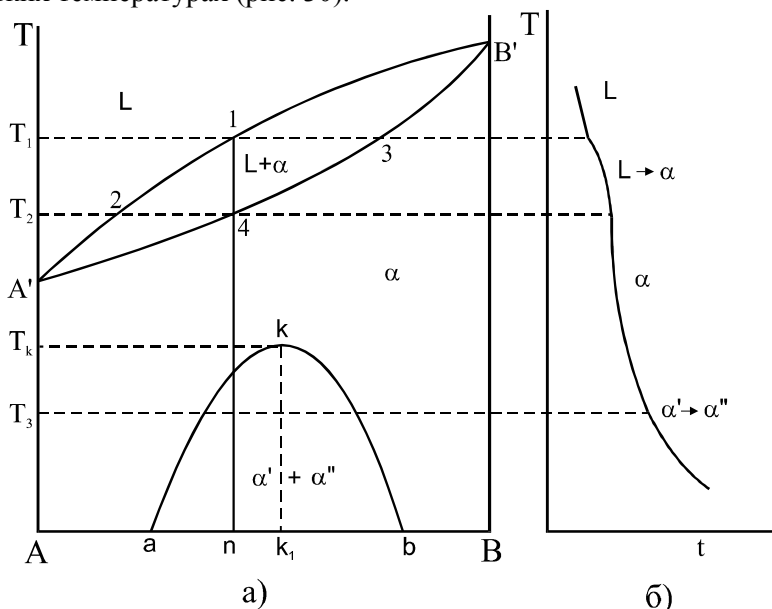


Рис.30. Діаграма стану двокомпонентної системи з бінодальною кривою

Обмежена взаємна розчинність компонентів A і B при температурах нижче T_k зображається двома гілками ka і kb бінодальної кривої akb . При температурах вище цієї кривої, всі сплави являють собою ненасичені α -розчини заміщення на основі компонентів A і B . В області, що обмежена бінодальною кривою, сплави складаються із двох фаз – α' і α'' , кожна з яких – насичений твердий розчин на основі компонента A або B . Такі насичені тверді розчини мають однакові кристалічні ґратки і відрізняються один від одного тільки хімічним складом.

Криві ka і kb показують, які максимальні кількості компонентів A і B розчиняються один в одному при температурах нижче за T_k .

Точку максимуму k на бінодальній кривій akb називають *критичною точкою*. Вона характерна тим, що склад – α' і α'' розчинів при температурі t_k співпадає один з одним (II-ий закон Гіббса–Розебома), що відповідає нонваріантній рівновазі. У сплавах, концентрація яких відповідає відрізку ak_l нижче бінодальної кривої, з α' -насиченого твердого розчину на основі компонента A відбувається виділення α'' -насиченого твердого розчину на основі компонента B . Відповідно, у сплавах концентраційного відрізку k_lb нижче бінодальної кривої, з α'' -насиченого твердого розчину на основі компонента B відбувається виділення α' -насиченого твердого розчину на основі компонента A . На рис. 30 б наведено термограму охолодження сплаву складу n .

Розрив неперервної розчинності компонентів A і B у твердому стані можливий і у випадку проходження упорядкування твердого розчину. *Неупорядковані* тверді розчини характеризуються статистичним рівномірним розташуванням атомів компонентів A і B (рис. 31 а). Для *упорядкованого* твердого розчину характерне таке розташування атомів компонентів, при якому атоми одного сорту оточені атомами другого сорту (рис. 31 б). Якщо таке чергування різнойменних атомів розповсюджується на віддалі, що співрозмірні з розмірами кристалів, то говорять про утворення дальнього порядку. Тому упорядковані тверді розчини називають також *надструктурами*.

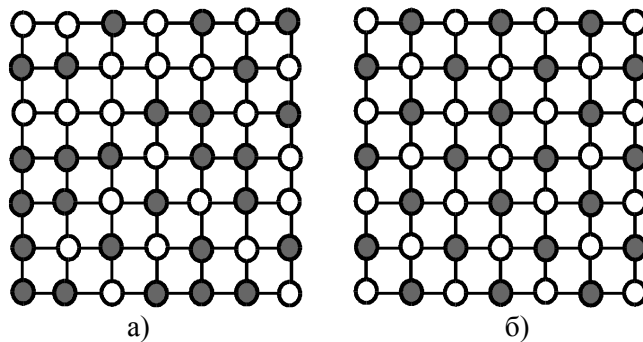


Рис.31. Схема неупорядкованого (а) та упорядкованого (б) твердих розчинів

Ступінь упорядкованості визначається відхиленням числа найближчих сусідів від передбачуваного теорією імовірності.

Наприклад, якщо твердий розчин B у A містить 25 ат.% B , то перша (і будь-яка інша) координаційна сфера при відсутності упорядкування повинна містити в середньому 75% атомів A і 25% атомів B . Якщо ж атоми A виявляться оточеними у першій координаційній сфері атомами B більш, ніж на 25%, то відбудеться упорядкування, якщо ж більш ніж 75% сусідів будуть атомами A , наступить розшарування (або, у крайньому випадку, буде існувати тенденція до розшарування) твердого розчину на дві фази.

В якості кількісного критерію ступеня упорядкованості використовують параметри ближнього (η) і дальнього (σ) порядку.

Під *ближнім порядком* розуміють наявність певної кореляції у взаємному розташуванні атомів (молекул) на відстанях порядку міжатомних. Розглянемо подвійний сплав, що складається з 50 ат.% A і 50 ат.% B . Гратка такого сплаву у повністю упорядкованому стані складається із правильно чергованих атомів A і B , тобто найближчими сусідами кожного атома є тільки атомами іншого сорту (рис. 31 б). Частковий порядок проявляється у тому, що серед найближчих сусідів зустрічаються і атоми того ж сорту (рис. 31 а). Ступінь ближнього порядку η визначають за формулою

$$\eta = \frac{p - q}{p + q} = \frac{p - q}{z}, \quad (82)$$

де p – середнє число найближчих сусідів іншого сорту; q – середнє число найближчих сусідів того ж сорту; z – координаційне число.

Якщо $\eta=1$ ($q=0$, всі сусіди іншого сорту), то сплав знаходиться у повністю упорядкованому стані. Якщо ж $\eta = 0$ ($p=q$), то сплав повністю неупорядкований. Нарешті, якщо $\eta = -1$ ($p=0$, тобто всі сусіди іншого сорту), то сплав знаходиться у стані розшарування, тобто є механічною сумішшю компонентів A і B або твердих розчинів на їх основі.

Під *дальнім порядком* розуміють наявність певної кореляції у розташуванні атомів на як завгодно великих відстанях у кристалі. У повністю упорядкованому стані всі атоми одного сорту знаходяться у певних вузлах ґратки. У частково упорядкованому стані частина атомів даного сорту займає чужі вузли. Ступінь дальнього порядку σ визначають за формулою

$$\sigma = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}, \quad (83)$$

де N_1 і N_2 – кількість (долі) атомів A , що займають відповідно свої та чужі вузли.

Якщо $\sigma = 1$ ($N_2=0$, тобто всі атоми займають свої вузли), то сплав повністю упорядкований. Якщо ж $\sigma = -1$ ($N_1=0$, тобто атоми A і B помінялися місцями), то сплав також повністю упорядкований. Нарешті, якщо $\sigma = 0$ ($N_1=N_2$, тобто знаходження атомів A у своїх і чужих позиціях рівноімовірно), то сплав повністю розупорядкований.

Упорядкування може порушуватися рядом факторів, у відповідності з якими розрізняють кілька типів розупорядкування:

а) концентраційне розупорядкування – пов’язане з відхиленням складу від відповідного ідеального порядку (стехіометричному співвідношенню);

б) температурне розупорядкування – пов’язане з порушенням порядку за рахунок інтенсивного теплового руху атомів при нагріванні (чим ближча температура до T_K при нагріванні, тим менша ступінь упорядкування і тим скоріше відбувається подальше розупорядкування);

в) деформаційне розупорядкування – пов’язане з порушенням порядку за рахунок руху дислокацій та інших дефектів при деформації.

Як відмічалось, із збільшенням абсолютної величини від’ємного ΔH_{zm} температура переходу в упорядкований стан буде підвищуватися, але ґратка твердого розчину буде зберігатися (лінії на діаграмах стану, які відповідають переходу із неупорядкованого в упорядкований стан часто зображають пунктирними). Нарешті, при дуже великій від’ємній величині ΔH_{zm} значна хімічна спорідненість може призвести до утворення хімічної сполуки з відмінною кристалічною ґраткою безпосередньо при кристалізації.

Діаграму стану двокомпонентної системи з утворенням упорядкованих твердих розчинів (*фази Курнакова*) наведено на рис. 32. Склад упорядкованих кристалів, як правило, характеризується простим стехіометричним співвідношенням компонентів (AB , A_2B , AB_2 і т.д.). Упорядкування супроводжується різкою зміною властивостей: зростає електро- і теплопровідність, падає пластичність і т.д.

У сплаві k_I при температурі T_k у рівновазі знаходяться упорядкований α' -розчин і неупорядкований α -розчин складу точки

k. Оскільки склад цих розчинів ідентичний, то дана рівновага є нонваріантною. У сплавах ділянок bk_1 і k_1c перетворення $\alpha \rightarrow \alpha'$ відбувається в інтервалі температур (крива охолодження сплаву x , (рис. 32 б), що характерне для монотермічного процесу. Температуру переходу неупорядкованого твердого розчину α в упорядкований α' (при температурі T_k) називають *точкою Курнакова*.

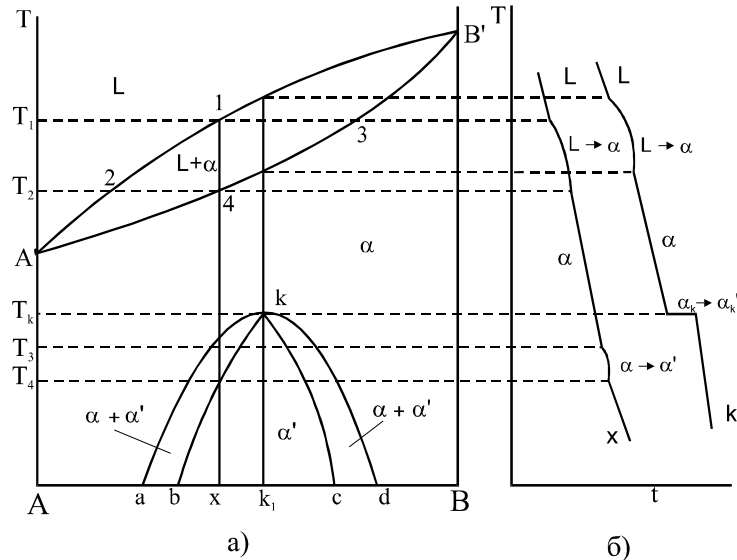


Рис.32. Утворення упорядкованих твердих розчинів (фази Курнакова)

Явище впорядкування атомно-кристалічної структури було неявно виявлене в 1914 р. М.Курнаковим, С.Жемчужним і М.Заседательовим при вивченні сплавів системи $Au-Cu$. При дослідженні електроопору сплавів $Au-Cu$ виникли труднощі з виготовленням тонких дротин: відпал дротинок складів, близьких до $AuCu$ і $AuCu_3$, не приводив до зняття зміцнення, що виникає у процесі волочіння, а навпаки, спостерігалось підвищення крихкості. У той же час лінії ліквідусу і солідусу на діаграмі стану вказували на необмежену розчинність у твердому стані (рис. 33).

Детальне дослідження методами фізико-хімічного аналізу показало, що в системі $Au-Cu$ відбуваються фазові перетворення в твердому стані. Лінії фазової рівноваги виділяють на діаграмі стану

дві куполоподібні області, вершини яких відповідають складам $AuCu$ і $AuCu_3$. Температура початку перетворення, що отримала назву *температури Курнакова*, при стехіометричному складі дорівнює 698 К для $AuCu$ і 668 К для $AuCu_3$.

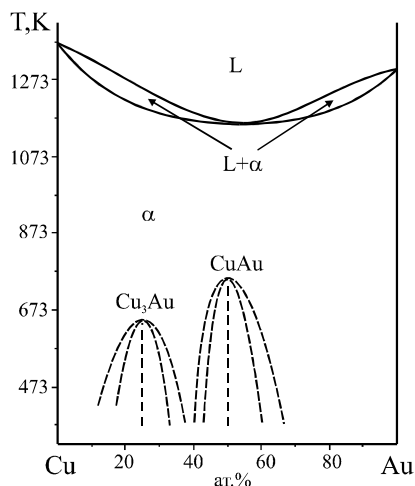


Рис.33. Система $Cu-Au$

Про наявність фазових перетворень у твердому стані в системі $Au-Cu$ можна судити за такими властивостями, як теплоємність і електроопір. На рис. 34 наведено залежність електроопору сплавів $Au-Cu$ у відпаленому і невідпаленому станах від концентрації.

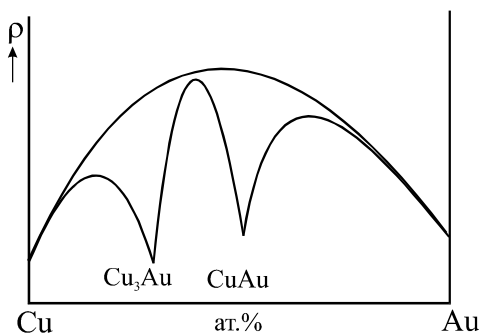


Рис.34. Залежність електроопору загартованих і відпалених сплавів мідь-золото від складу

Куполоподібна форма кривої для невідпалених сплавів пояснюється зростанням електроопору твердих розчинів із збільшенням концентрації незалежно від того, більшою або меншою електропровідністю володіє розчинена речовина або розчинник. При впорядкуванні в твердому розчині його електроопір різко падає, тому на кривій електроопору є мінімуми, що відповідають впорядкованим фазам у відпалених сплавах. Калориметричні вимірювання показують, що впорядкування атомної структури в сплавах $AuCu$ і $AuCu_3$ супроводжується виділенням тепла при охолодженні. Тепловість змінюється не тільки при початку переходу при T_k , а в деякому температурному інтервалі, внаслідок чого теплоємність сплаву в зоні перетворення має λ -подібну форму з розривом у точці перетворення, що вказує на наявність теплоти перетворення і відповідно на фазовий перехід I роду.

3.2.2. Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і граничними твердими розчинами

При відсутності хімічної взаємодії, повної розчинності компонентів у рідкому стані і нерозчинності у твердому діаграма стану двокомпонентної системи, згідно із законом Рауля, набуває вигляду, який наведено на рис. 1. В ідеальному випадку ліквідус складається з двох прямих ліній, що перетинаються в евтектичній точці e . Кристалізація неперервного ряду твердих розчинів у найпростішому випадку дає діаграму з неперервними кривими ліквідусу і солідусу, що перетинаються у точках, які відповідають чистим компонентам. Утворення твердих розчинів на основі вихідних компонентів (двосторонні тверді розчини) призводить до відхилення від прямолінійного характеру кривих ліквідусу (випуклість доверху) і появи двох полів твердих розчинів – α і β . Як було відмічено раніше, на діаграмах склад–властивість для механічної суміші двох компонентів спостерігається пряма лінія, що утворюється у відповідності до правила змішування; для твердих розчинів – характерна лінія Курнакова-Матіссена, коли відбувається помітна зміна властивостей в областях малих концентрацій другого компонента і більш повільна зміна при збільшенні його вмісту; для граничних твердих розчинів у гетерогенній області зберігається закон

прямої лінії, в гомогенних областях – закономірність Курнакова-Матіссена.

Граничними твердими розчинами (областю гомогенності) називають розчини обмеженої концентрації на основі компонентів при певній температурі. Це найбільш поширений тип діаграм стану, оскільки немає абсолютної нерозчинності компонентів у твердому стані. Відсутність граничних твердих розчинів на багатьох діаграмах стану пов'язане не з тим, що їх не існує, а з неможливістю зображення їх в обраному масштабі, або невисокою чутливістю методів, якими користуються для визначення меж їх розчинності. Утворення граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів на діаграмах стану відбувається при недотриманні умов, характерних для необмеженої розчинності компонентів у твердому стані (компоненти відрізняються за кристалічною будовою і фізико-хімічними властивостями). Якщо необмежені тверді розчини утворюються тільки за типом заміщення, то граничні тверді розчини на основі компонентів утворюються за типом заміщення і вкорінення (проникнення). При утворенні твердого розчину вкорінення відбувається розміщення атомів одного компонента у міжвузловинах кристалічної ґратки другого компонента, що призводить до зміни постійного числа атомів різного сорту в елементарній комірці.

У попередньому параграфі наведено умови утворення граничних твердих розчинів з точки зору зміни значення термодинамічного потенціалу від концентрації компонентів системи.

На рис. 35 показано вивід діаграми стану з граничними твердими розчинами і нонваріантним перетворенням евтектичного типу $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ методом термодинамічного потенціалу. У даному випадку, крім рідини, у рівновазі знаходяться два граничні тверді розчини α і β на основі відповідно компонентів A і B . Кожна із трьох фаз на діаграмі характеризується своєю кривою термодинамічного потенціалу. При температурі T_l , яка відповідає температурі плавлення чистого компонента B і менша за температуру плавлення компонента A , у рівновазі знаходяться рідина L і α -твердий розчин, оскільки до кривих G_α і G_L можна провести спільну дотичну mn . Крім того, для чистого компонента B значення термодинамічних потенціалів рідини і твердої фази будуть рівними (стан рівноваги між рідкою і твердою фазами компонента B), тобто $G_L^B = G_S^B$.

При температурі T_2 спільну дотичну можна провести до всіх трьох кривих G_L , G_α , G_β . Це значить, що при цій температурі хімічні потенціали компонентів A і B рівні у всіх трьох фазах. При температурі T_3 (всі сплави повністю затвердіють), дотичну можна провести тільки до кривих термодинамічного потенціалу G_α і G_β (крива термодинамічного потенціалу рідини G_L проходить значно вище), що вказує на рівновагу α і β твердих розчинів.

Якщо точки, що вказують склад рівноважних фаз при різних температурах, нанести на діаграму у координатах склад–температура, то одержуємо діаграму стану з граничними твердими розчинами евтектичного типу.

На рис. 36 показано, що з підвищенням G_α -відрізку кривої ширина α -граничних твердих розчинів зменшується, а β -розчинів збільшується; точки c і d зміщуються в бік α -фази в позиції c' і d' . Ширина α і β твердих розчинів при схожій формі G_α - і G_β -кривих приблизно однакова, якщо екстремуми G -кривих розташовані приблизно на одному рівні. Якщо вони розташовані на різних рівнях, то збільшується ширина граничного твердого розчину фази з нижчим екстремумом.

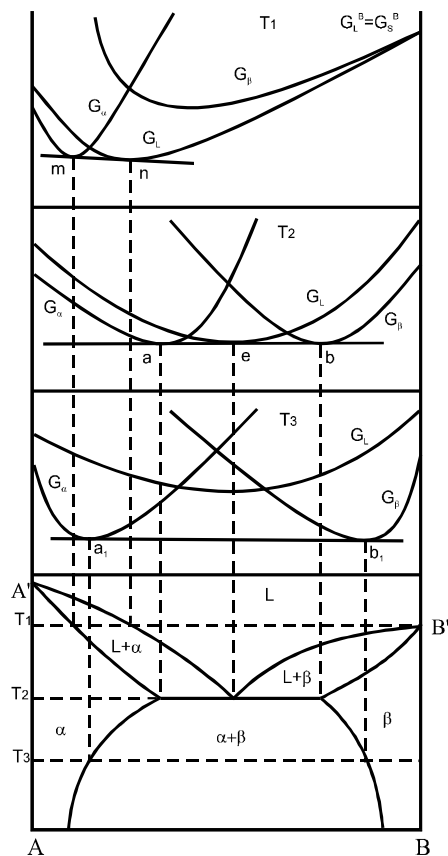


Рис.35. Побудова діаграми стану евтектичного типу з граничними твердими розчинами методом термодинамічного потенціалу

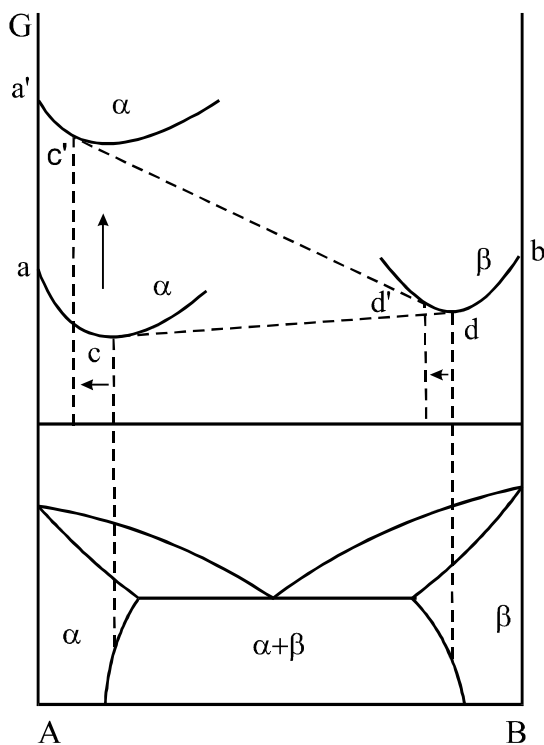


Рис.36. Вплив відносної висоти екстремумів G -кривих на ширину граничних твердих розчинів

Ширина граничних твердих розчинів залежить від температури. Так G -криві термодинамічно стійких фаз вигнуті вниз (додатна кривизна). Така форма інколи зумовлена накладанням ентальпійної (H) і ентропійної ($-TS$) кривих, що мають однаковий знак кривизни (рис. 37). Проте, у багатьох випадках, це зумовлено впливом $-TS$ -члена. У відповідності до цього, з підвищенням температури вплив ентропійного фактора ($-TS$) зростає більше, оскільки при підвищенні температури ентропія змішування доповнюється збільшенням ентропії коливання. Область складів із додатною кривизною G -кривої у значній мірі збільшується, що призводить до зростання відповідної області граничного твердого розчину.

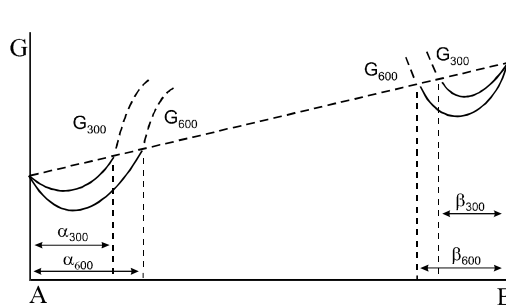


Рис.37. Залежність ширини граничних твердих розчинів від температури

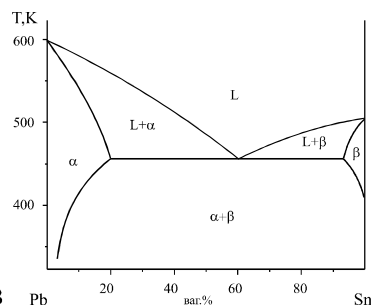


Рис.38. Система Pb-Sn

Як приклад на рис. 38 наведено діаграму стану системи *Pb-Sn* з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Розчинність збільшується від кількох десятків атомних процентів при кімнатній температурі до 10–20 ат.% при температурі плавлення евтектики.

Діаграму стану з *нонваріантною евтектичною рівновагою* зображено на рис. 39. Вона складається з шести фазових областей (*L*, *L+α*, *L+β*, *α*, *β*, *α+β*). Лінії ліквідусу *A'e* і *B'e* являють собою геометричне місце фігуративних точок рідких розчинів граничної концентрації при відповідних температурах. Лінії солідусу *A'a* і *B'b* є геометричним місцем фігуративних точок твердих розчинів граничної концентрації, що існують при температурах вище евтектичної. На горизонтальній евтектичній лінії *ab* тільки три точки *a*, *e* і *b* є фігуративними. Вони характеризують граничну концентрацію твердих розчинів при температурі евтектичного перетворення (точки *a* і *b*) і рідкого розчину (точка *e*).

У сплавах складу від *a'* до *b'* при охолодженні проходить розпад рідкого розчину складу точки *e* на два тверді розчини складу α_a і β_b : $L_e \Leftrightarrow \alpha_a + \beta_b$. Даний процес конгруентний, оскільки при охолодженні рідкої евтектики виділяються обидві рівноважні фази (α_a і β_b), а при нагріванні твердої евтектики обидві тверді фази розчиняються з утворенням L_e . Характерним для евтектичної горизонталі є рівновага на ній трьох фаз. Як відомо, геометричним образом трифазної рівноваги є трикутник. Значить, евтектична горизонталь є

виродженим трикутником, сторонами якого є лінії ce , de , cd . Криві ac і bd (сольвіус системи) показують, як змінюється взаємна розчинність компонентів при пониженні температури від евтектичної до кімнатної.

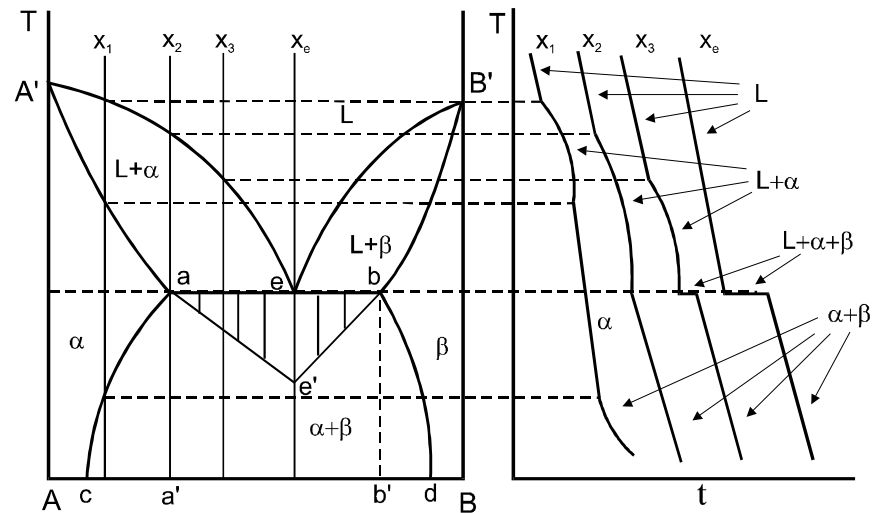


Рис.39. Діаграма стану евтектичного типу з граничними твердими розчинами

На рис. 39 також наведено криві охолодження характерних сплавів даної системи. Довжина горизонтальних ділянок на кривих охолодження сплавів x_3 і x_e пропорційна кількості рідкого розплаву, який при температурі T_e переходить у евтектику. Для сплаву x_e ця кількість становить 100%, для інших сплавів може бути визначена за правилом важеля. Величина зупинок на кривих охолодження евтектичних сплавів використовується для визначення складу евтектики. Відкладаємо перпендикулярно до евтектичної лінії відрізки прямих (у відносних одиницях), що відповідають довжині евтектичних зупинок на кривих охолодження. З'єднуючи кінці відрізків, одержимо трикутник, який називається трикутником Таммана. Точка перетину сторін трикутника ae' і $e'b$ вказує на склад евтектики.

Для діаграм стану з евтектичним характером взаємодії, крім поняття фаза, необхідно ввести поняття *структурна складова*. В області $\alpha+\beta$ діаграми з евтектичним перетворенням фазовий склад для

будь-якого сплаву однаковий – це суміш із двох фаз α і β , але за умовами утворення даних фаз, характеру їх розташування та формою частинок сплаву відрізняються один від одного. Ця різниця суттєва, оскільки властивості сплавів залежать не тільки від їх складу, але також і від геометрії частинок фазових складових. Структурними складовими є первинні кристали, що виділяються із пересиченого рідкого розчину, вторинні кристали, які виділяються із пересиченого твердого розчину і евтектики (евтектична суміш), які являють собою суміш кристалів двох твердих фаз, що одночасно утворюються за евтектичною реакцією (рис. 40). При охолодженні відбуваються наступні процеси: сплавів концентраційного відрізка Ac – кристалізація α -граничного твердого розчину на основі компонента A (α -первинні кристали); сплавів концентраційного відрізка ca' – із α -первинних кристалів починають випадати β -вторинні кристали (кристали β -граничного твердого розчину на основі компонента B); сплавів концентраційного відрізка $a'e$ – α -первинні кристали і евтектика $\alpha+\beta$; сплавів концентраційного відрізка eb' – β -первинні кристали і евтектика $\alpha+\beta$; сплавів концентраційного відрізка $b'd$ – із β -первинних кристалів починають випадати α -вторинні кристали (кристали α -граничного твердого розчину на основі компонента A); сплавів концентраційного відрізка dB – кристалізація β -граничного твердого розчину на основі компонента B (β -первинні кристали).

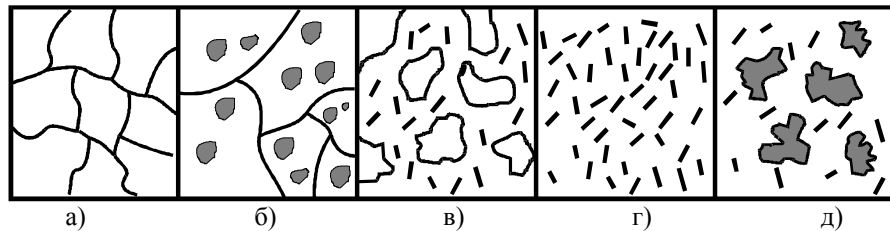


Рис.40. Схематичне зображення структурних складових сплавів діаграм стану з евтектичним характером взаємодії: а) α -первинні кристали; б) α -первинні кристали + β -вторинні кристали; в) α -первинні кристали + евтектика $\alpha+\beta$; г) евтектика; д) β -первинні кристали + евтектика $\alpha+\beta$

Евтектика не є механічною сумішшю фаз. Якщо для механічної суміші характерна повна відсутність взаємодії між різними фазами, то в евтектичній суміші між фазами спостерігається складна фізико-

хімічна взаємодія. Евтектична суміш кристалів утворюється не при механічному змішуванні фаз, а при їх сумісній кристалізації. При кристалізації евтектики одна із фаз є ведучою, інша – наступною.

Як приклад розглянемо діаграму стану системи Tl_2S-Tl_2Se (рис. 41). Система характеризується утворенням на основі вихідних халькогенідів талію (I) α - і β -граничних твердих розчинів. Гілки первинних кристалізацій сульфідів і селенідів талію (I), які утворюють ліквідус системи, перетинаються в евтектичній точці з координатою: 65 мол.% Tl_2Se і 590 К. α -граничний твердий розчин на основі Tl_2S при температурі евтектичного перетворення складає ≈ 10 мол.%, β -граничний твердий розчин на основі $Tl_2Se \approx 15$ мол.%. Важливо відмітити, що з пониженням температури ширина областей гомогенності фаз на основі вихідних компонентів зменшується і при 423 К не перевищують 5 мол.%.

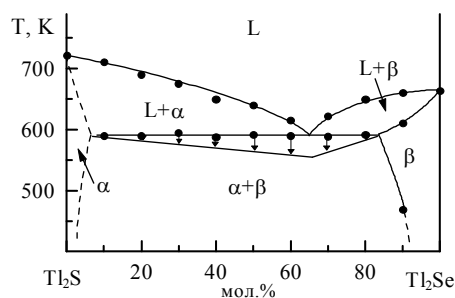


Рис.41. Діаграма стану системи Tl_2S-Tl_2Se

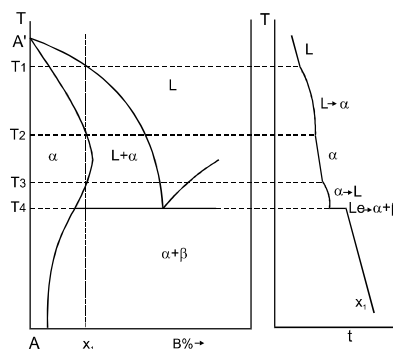


Рис.42. Діаграма стану евтектичного типу з ретроградним солідусом

Якщо максимальна розчинність компонента B у компоненті A спостерігається при температурі вищій за евтектичну, то граничний твердий розчин має ретроградну криву солідусу (рис. 42). Це пов'язано, як правило, із структурними процесами у розчині, тобто законним відхиленням їх від ідеальної поведінки. У сплаві x_1 , після кристалізації в інтервалі температур T_1-T_2 і охолодженні до температури T_3 , спостерігається оплавлення α -кристалів і кінцеве його затвердіння при евтектичній температурі.

Діаграму стану системи з нонваріантним перитектичним перетворенням зображено на рис. 43. Процес, при якому первинні виділення кристалів твердого розчину взаємодіють із рідиною з утворенням нового твердого розчину, називається *перитектичним*. Схематично перитектичну взаємодію можна записати: $L_p + \beta_b \rightleftharpoons \alpha_a$. Цей процес нонваріантний, і на діаграмі йому відповідає перитектична горизонталь pb . Тільки для сплаву a відносні кількості первинних кристалів і рідини перитектичного складу такі, що взаємодія $L_p + \beta_b \rightleftharpoons \alpha_a$ проходить до кінця, тобто повністю використовуються взаємодіючі фази з утворенням α -твердого розчину. У сплавах, розташованих між точками a і b , перитектична реакція проходить з використанням рідини L_p і в залишку наявні β -кристали. У сплавах, розташованих між точками p і a , перитектична реакція закінчується зникненням β -кристалів, а з рідини, що залишилась, випадають α -кристали (в інтервалі температур до лінії солідусу $A'a$).

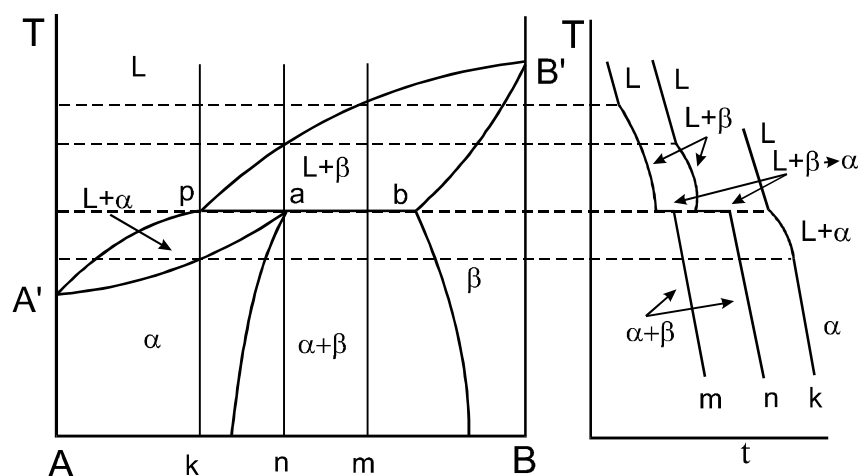


Рис.43. Діаграма стану системи з нонваріантним перитектичним перетворенням

Величина зупинок на кривих охолодження при температурі перитектики пропорційна кількості взаємодіючих твердої і рідкої фаз. Для сплаву складу n вона буде найбільшою. Побудувавши трикутник Таммана, можна визначити склад сплаву точки a і p . На рис. 43 наведено криві охолодження деяких характерних сплавів.

На рис. 44 зображено діаграму стану системи $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Rb_3Bi_2Br_9$, яка відноситься до перитектичного типу. У системі утворюються широкі області α -граничного твердого розчину на основі $Rb_3Sb_2Br_9$ і β -граничного твердого розчину на основі $Rb_3Bi_2Br_9$.

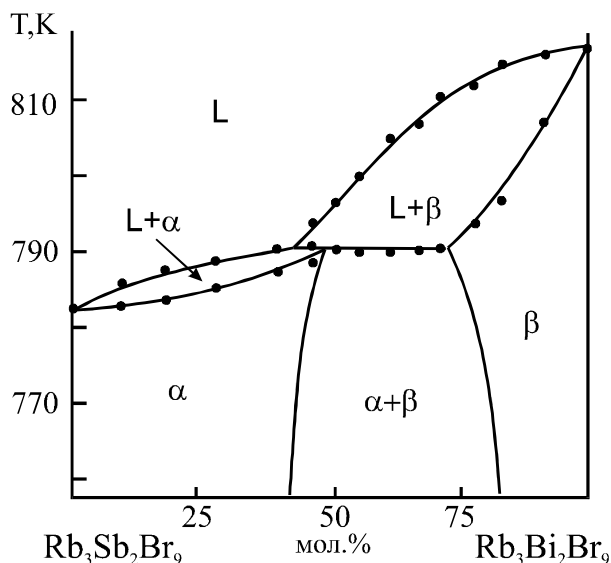


Рис. 44. Система $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Rb_3Bi_2Br_9$

Нонваріантний перитектичний процес $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$ проходить при 792 К. Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу (690 К), складають: 0–43 мол.% $Rb_3Bi_2Br_9$ для α -граничного твердого розчину на основі $Rb_3Sb_2Br_9$ і 85–100 мол.% $Rb_3Bi_2Br_9$ для β -граничного твердого розчину на основі $Rb_3Bi_2Br_9$.

3.3. Двокомпонентні системи з хімічними сполуками

3.3.1. Хімічна сполука. Дальтоніди та бертоліди

Сучасний розвиток матеріалознавства висуває необхідність переосмислення ряду застарілих понять та закономірностей на базі отриманих нових експериментальних даних. Зокрема, це стосується поняття “хімічна сполука”. Тільки сполуки з молекулярною будовою

мають чітку тенденцію до прояву стехіометричного складу. Інтенсивні наукові дослідження в галузі хімії твердого тіла, уточнення та удосконалення відповідних експериментальних методик дозволили встановити змінний склад та відхилення від стехіометрії для багатьох фаз на основі сполук немоллекулярної будови. У зв'язку з цим проблематичним виглядає класичне формулювання поняття “хімічної сполуки” з точки зору стехіометричних законів хімії: хімічна сполука – хімічно індивідуальна речовина, що складається з атомів різних хімічних елементів і характеризується однорідністю та сталим складом. Із врахування досягнень у галузі сучасного матеріалознавства дане формулювання дещо доповнюється: *хімічна сполука* – певна однорідна речовина постійного складу з якісно відмінною хімічною або кристалічною будовою, утворена з атомів одного або кількох хімічних елементів за рахунок відповідних змін хімічного зв'язку. З позиції хімії твердого тіла, коли розглядається фаза із значним відхиленням від стехіометрії сполуки, що супроводжується відповідною зміною властивостей, слід користуватися терміном не “хімічна сполука”, а “фаза на основі тієї або іншої сполуки”.

Хімічна сполука плавиться (або кристалізується) при сталій температурі і виступає як самостійний компонент, для якого правило фаз записується як для однокомпонентної системи. При додаванні надлишку кожного із її складових компонентів спостерігається зниження температури плавлення сполуки.

За співвідношенням фазового складу у твердій і рідкій фазах виділяють сполуки з конгруентним та інконгруентним характером плавлення. Відповідно до цього існують два типи діаграм стану, із відкритим і прихованим максимумом.

Хімічні сполуки, при плавленні яких склад твердої і рідкої фаз співпадають, відносять до сполук з *конгруентним* типом плавлення.

Хімічні сполуки, при плавленні яких склад рідкої і твердої фаз відрізняються один від одного, називаються *інконгруентними*.

Усі системи за характером рівноваги – вигляду діаграми стану та залежності склад–властивість в області існування хімічної сполуки – можна поєднати однією схемою (рис. 45), яка ілюструє поступову зміну характеру плавлення сполуки у залежності від її термічної стійкості.

Утворення стійкої хімічної сполуки у межах однорідності твердої фази характеризується гострим максимумом на кривих ліквідусу та солідусу і *сингулярною* точкою – максимумом або мінімумом на кривих склад–властивість. Чіткість прояву даних екстремумів на діаграмах стану і залежності склад–властивість під впливом зміни факторів рівноваги – температури, тиску і додавання третього компонента – може змінюватись за абсолютною величиною, але завжди, у випадку стійкої сполуки, відповідає температурному максимуму в області гомогенності сполуки. Із зменшенням термічної стійкості сполуки спостерігається поступовий перехід від випадку, що ілюструється діаграмою на рис. 45 а до діаграми, що наведена на рис. 45 д. Чим більша термічна стійкість сполуки і більша її теплота утворення, тим більше будуть проявлятися максимум температури плавлення і сингулярні точки на діаграмах склад–властивість. Із поступовим зменшенням стабільності сполуки спостерігається поступовий перехід від конгруентного до інконгруентного плавлення сполуки з перитектичною точкою. Сингулярний максимум кривих склад–властивість у даному випадку вироджується, і на ділянці діаграми в області однорідності фази він

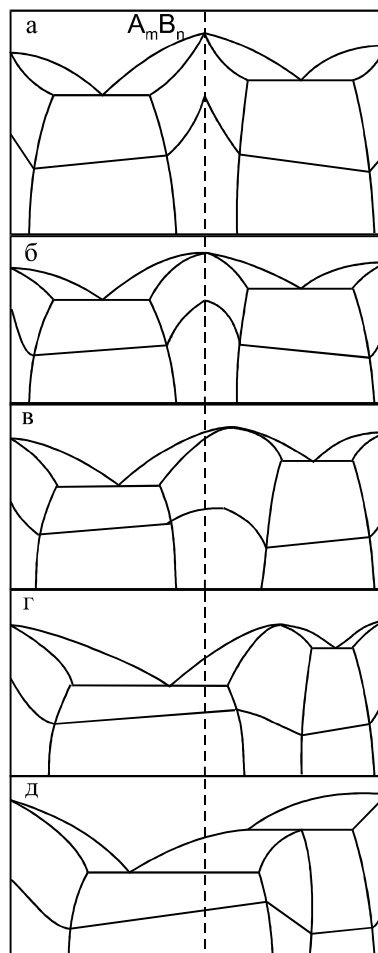


Рис.45. Схема непрерывного перехода конгруэнтный – инконгруэнтный характер плавления

може бути взагалі відсутнім (криві властивості без екстремальних точок).

Досліджуючи сполуки з широкими областями гомогенності, М.Курнаков виділив із них дві групи фаз: дальтонідні і бертолідні. *Дальтонід* – фаза змінного складу, раціональний склад якої знаходиться в межах існування, відображається сингулярною (особливою) точкою на діаграмі склад–властивість та має впорядковане розміщення атомів у кристалі (рис. 45 а). Межі існування фази визначаються її областю гомогенності. Область гомогенності – це інтервал концентрації компонентів при даній температурі, в межах якого може існувати фаза на основі бінарної або більш складної сполуки. *Бертолід* – фаза змінного складу, раціональний склад якої знаходиться поза межами існування фази, характеризується відсутністю сингулярної точки на діаграмах склад–властивість та статистичним (невпорядкованим) розподілом атомів у кристалі (рис. 45 г).

М.Курнаков зі співробітниками встановили, що характер відкритого максимуму на кривих ліквідусу і солідусу проміжної фази, в основі якої лежить хімічна сполука A_mB_n , залежить від стійкості сполуки, тобто від ступеня дисоціації за схемою: $A_mB_n \Leftrightarrow mA + nB$.

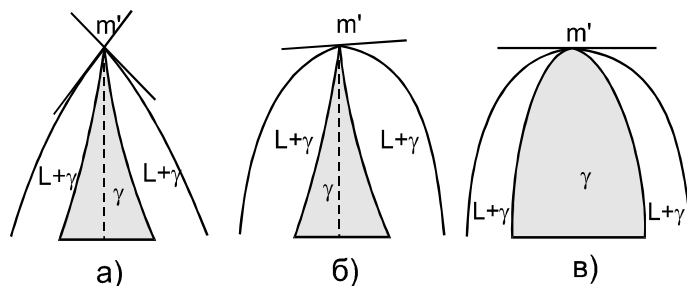


Рис.46. Хід кривих ліквідусу та солідусу в залежності від ступеня дисоціації сполуки з конгруентним характером плавлення

Якщо хімічна сполука A_mB_n практично не дисоціює при плавленні, то криві ліквідусу і солідусу γ -розчину на основі сполуки A_mB_n перетинаються під кутом, утворюючи максимум у *дистектичній* точці з гострою вершиною (рис. 46 а). Тоді до кривих ліквідусу і солідусу у дистектичній точці m' можна провести дві дотичні. Чим

менше дисоціює хімічна сполука при плавленні, тим більш гострими вершинами характеризуються криві солідусу і ліквідусу біля дистектичної точки. Якщо хімічна сполука стійка у твердому стані, але помітно дисоціює у рідкому стані (при плавленні), то криві солідусу залишаються з гострою вершиною, а крива ліквідусу має плавний характер (рис. 46 б). У цьому випадку до кривих ліквідусу і солідусу можна провести спільну дотичну. При дисоціації хімічної сполуки у твердому і рідкому стані, максимум на кривих ліквідусу і солідусу стає пологим. Криві ліквідусу і солідусу дотикаються одна до одної у дистектичній точці і мають спільну дотичну (рис. 46 в).

Питанню вигляду кривих моноваріантних рівноваг в області складу проміжних фаз у теорії фізико-хімічного аналізу до останнього часу приділялось мало уваги. Винятком були оригінальні роботи В.Глазова і Л.Павлової, в яких розроблені теоретичні основи термічної стабільності при плавленні бінарних сполук типу A_mB_n , що мають конгруентний характер плавлення. На кафедрі неорганічної хімії УжНУ були продовжені дані напрацювання щодо тернарних проміжних сполук. Зокрема було показано, що за аналогією з бінарними сполуками, для тернарних сполук визначення радіуса кривизни ліквідусу (ρ_0^L), ступеня (α_0^L) та константи (K_{duc}) дисоціації також пов'язане із знаходженням другої похідної залежності температури кристалізації від складу:

$$\rho_0^L = \frac{1}{\partial^2 T / dx^2}, \quad (84)$$

де T – температура кристалізації; x – концентрація.

Визначити ступінь та константу дисоціації сполук у рідкій фазі при температурі плавлення на основі аналізу ліній моноваріантних рівноваг можна за формулами:

$$\alpha_0^L = -\frac{(m+n)^3}{mn} \frac{\rho_0^L T^2 R}{\Delta H}, \quad (85)$$

$$K_{duc} = \frac{m^m n^n \alpha_o^{(m+n)}}{[(1 + \alpha_o(m+n-1))]^{m+n-1} (1 - \alpha_o)}, \quad (86)$$

де m, n – стехіометричні коефіцієнти; R – універсальна газова стала; ΔH – ентальпія плавлення сполуки.

Розрахунки здійснюються із врахуванням того факту, що сполуки дисоціюють за рядом рівнянь з різною долею їх участі у

процесі. Вибір найбільш імовірного варіанту проводиться на основі розрахунку ізобарно-ізотермічних потенціалів усіх можливих схем дисоціації.

Дослідження сполук із різним характером максимуму показало, що при відсутності дисоціації хімічної сполуки у твердому і рідкому станах (рис. 46 а), або при дисоціації тільки у рідкому стані (рис. 46 б) сингулярна (або дистектична) точка m' на кривих ліквідусу і солідусу проміжної γ -фази точно відповідає стехіометричному складу сполуки. У випадку повної дисоціації хімічної сполуки у твердому і рідкому станах (рис. 46 в) максимальна точка m' на кривих ліквідусу і солідусу, як правило, близька до стехіометричного складу, але йому не відповідає. Чим більша ступінь дисоціації сполуки, тим ширша область її гомогенності і тим більше максимальна точка m' відхиляються від стехіометричного складу.

3.3.2. Типи утворення проміжних бінарних сполук у двокомпонентних системах

Діаграма стану систем зі сполуками, які плавляться конгруентно. Даний тип діаграм називають діаграмами з відкритим максимумом.

Хімічна сполука A_mB_n кристалізується (або плавиться) при сталій температурі і виступає як самостійний компонент, для якого правило фаз записується за аналогією з однокомпонентною системою. Діаграми стану з конгруентними сполуками можна розглядати як комбіновані, тобто такі, що складаються із простих діаграм стану евтектичного (перитектичного) типу.

На рис. 47 наведено діаграму стану для випадку, коли хімічна сполука має значну область гомогенності (γ -фаза на основі сполуки A_mB_n) і досить широкі області граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів (α - і β -граничні тверді розчини відповідно на основі компонентів A і B). Пунктиром в області гомогенності γ -фази показано ординату хімічної сполуки A_mB_n , яка відповідає стехіометричному складу. Сплави, лівіше ординати в γ -області, є твердими розчинами компонента A , а сплави, розташовані правіше ординати – розчини компонента B у сполуці A_mB_n .

Максимальну точку m на кривих ліквідусу сполук, які плавляться конгруентно, називають *дистектичною* точкою. Якщо

сполука утворюється на основі дальтонідної фази, то її формульний склад знаходиться у межах області гомогенності, а на діаграмі склад–властивість стехіометричному складу відповідають екстремальні значення (максимум, мінімум) властивостей.

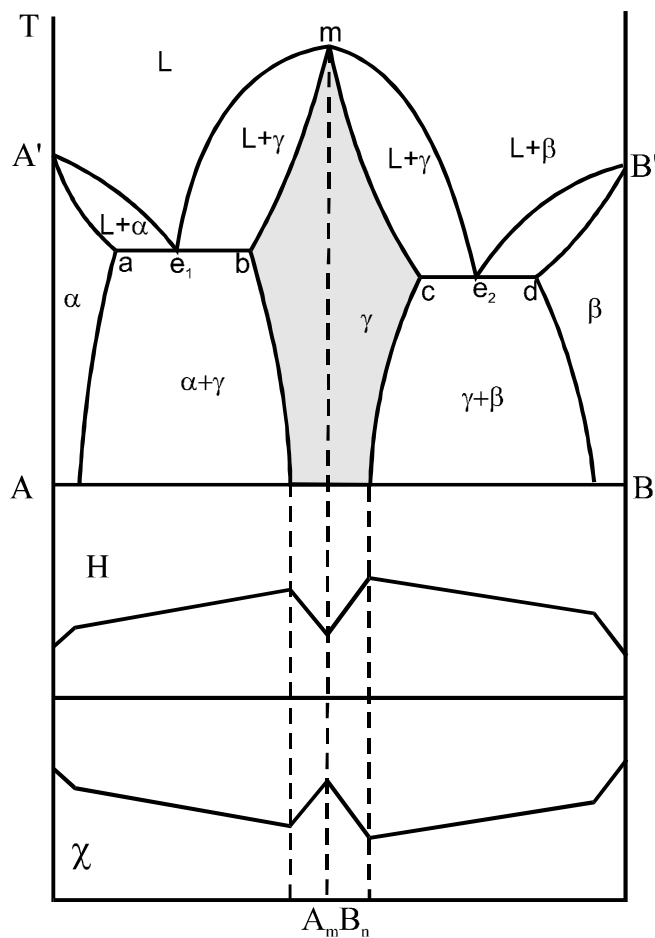


Рис.47. Діаграма стану системи з дальтонідною фазою, що плавиться конгруентно

При утворенні проміжної сполуки на основі бертолідної фази, на діаграмі склад–властивість (рис. 48) у межах сплавів області

гомогенності, властивості змінюються монотонно, не досягаючи максимуму (мінімуму), і склад сполуки A_mB_n , на основі якої формується γ -фаза, знаходиться за межами області гомогенності.

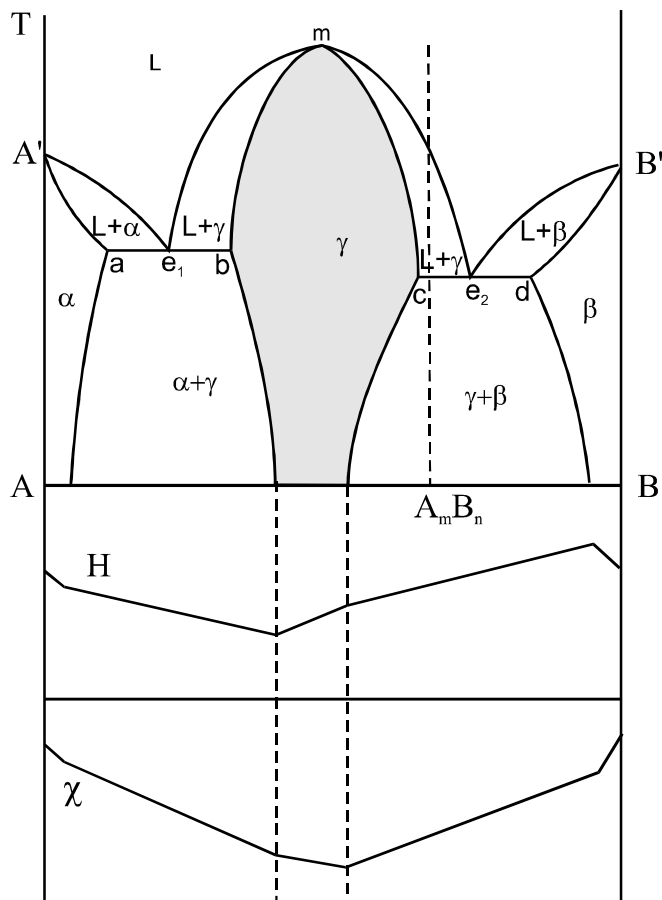


Рис.48. Діаграма стану системи з бертолідною фазою, що плавиться конгруентно

На рис. 49 а наведено діаграму стану системи $RbBr-TeBr_4$, в якій утворюється проміжна тернарна сполука Rb_2TeBr_6 . Хід ізотерми мікротвердості в області гомогенності тернарної сполуки (рис. 49 б)

вказує на те, що вона відноситься до дальтонідної фази (на кривій властивості присутній чіткий максимум).

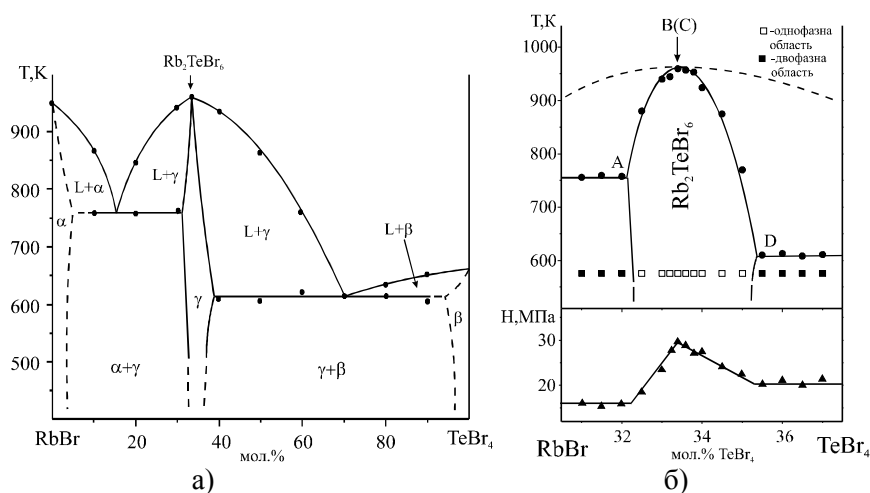


Рис.49. Діаграми стану системи $RbBr-TeBr_4$ (а) та в області існування сполуки Rb_2TeBr_6 (б)

Діаграму стану системи із утворенням проміжної сполуки, яка плавиться інконгруентно, наведено на рис. 50. Сполуки з інконгруентним типом плавлення можуть розчиняти у собі вихідні компоненти. Крива солідусу складається із двох гілок, які перетинаються під гострим кутом у сингулярній точці при раціональному співвідношенні компонентів. Дана γ -фаза утворена на основі дальтонідної сполуки.

Проміжна γ -фаза на основі сполуки A_mB_n утворюється за перитектичною реакцією між первинними β -кристалами на основі компонента B (складу b) і розплавом L складу перитектичної точки p : $L_p + \beta_b \rightleftharpoons \gamma_s$. Тільки для складу, що відповідає стехіометрії сполуки (точка s), це перетворення проходить з використанням взаємодіючих речовин. Штрих-пунктиром показаний можливий вигляд максимуму у випадку, якщо сполука плавилася б конгруентно.

У сплавах відрізка bs після перитектичної реакції у надлишку залишаються β -кристали, а в сплавах, склад яких знаходиться на відрізку ps , невикористаною лишається рідина, наступна кристалізація

якої проходить в інтервалі температур до евтектичної горизонталі з виділенням γ -фази. Кількісні співвідношення взаємодіючих фаз можуть бути визначені за правилом важеля. Так, для сплаву, що відповідає стехіометрії сполуки A_mB_n (точка s), кількість взаємодіючих первинних кристалів визначається відрізком ps , а рідини – bs .

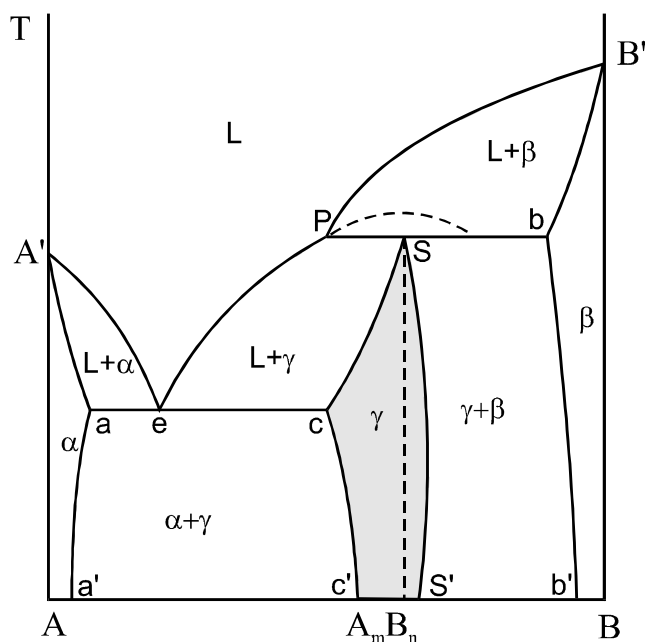


Рис.50. Діаграма стану системи з дальтонідною γ -фазою, що плавиться інконгруентно

Горизонтальна лінія bp є перитектичною горизонталлю, на якій відбувається нонваріантний процес утворення (розкладу) сполуки. Протяжність перитектичного процесу у вигляді зупинок на кривих охолодження, що має максимальне значення для стехіометричного складу, може бути використана для визначення складу сполуки (трикутник Таммана).

На рис. 51 наведено діаграми стану, максимум на кривих солідусу яких не відповідає раціональному відношенню компонентів (рис. 51 а) або зовсім відсутній (рис. 51 б).

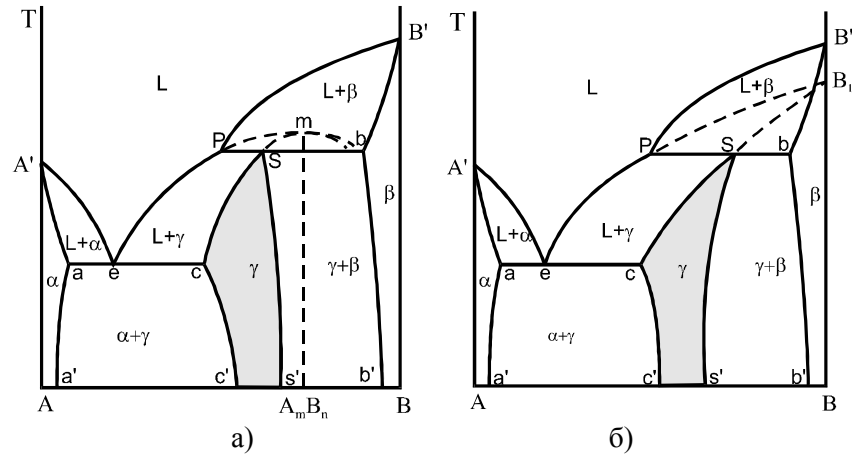


Рис.51. Діаграми стану систем з бертолідною γ -фазою, що плавиться інконгруентно

Орієнтовно склад фази, на якій утворюється твердий розчин, можна визначити, екстраполюючи лінію солідусу і відповідну їй гілку ліквідусу до перетину. Якщо точка перетину буде знаходитись між ординатами компонентів, то вона відповідає складу бертолідної фази, на основі якої утворений твердий розчин (рис. 51 а). Якщо ж перетин ліквідусу і солідусу проходить на ординаті вихідного компонента, то точка їх перетину B_1 вказує на модифікацію компонента, не існуючу у чистій речовині і здатну проявлятися тільки у твердому розчині (рис. 51 б).

На рис. 52 представлено фазову діаграму стану двокомпонентної системи $Tl_2Te-ZrTe_2$ у концентраційному інтервалі 0–90 мол.%. Система $Tl_2Te-ZrTe_2$ описується двома гілками первинної кристалізації: проміжної фази Tl_2ZrTe_3 і вихідної $ZrTe_2$.

Проміжна фаза Tl_2ZrTe_3 утворюється за перитектичною реакцією при 805 К між первинними кристалами на основі $ZrTe_2$ і розплавом L складу перитектичної точки: $ZrTe_2 + L \rightleftharpoons Tl_2ZrTe_3$

Вироджена евтектика плавиться при температурі 730 К, що співпадає з температурою плавлення вихідного Tl_2Te .

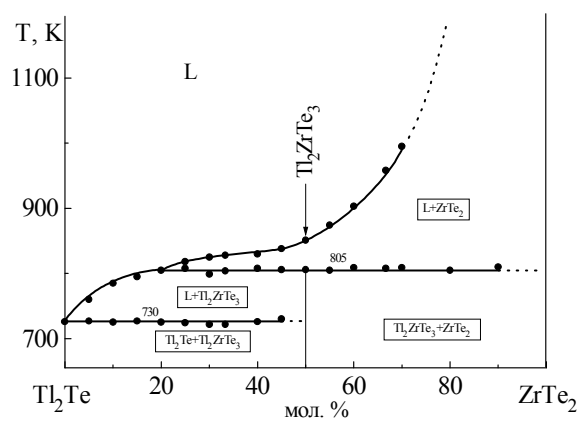


Рис.52. Діаграма стану системи $Ti_2Te-ZrTe_2$

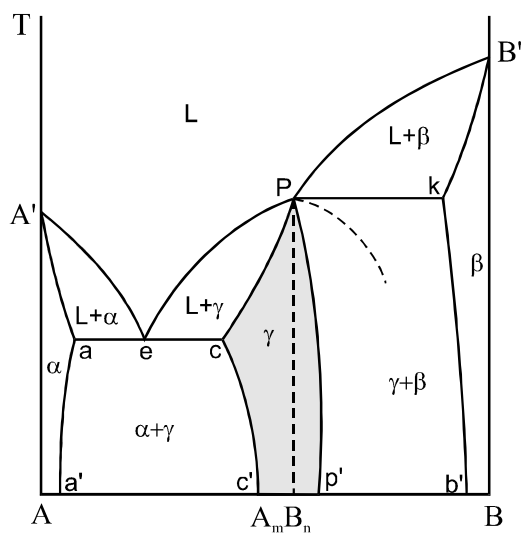


Рис.53. Діаграма стану системи з проміжною фазою, що плавиться конгруентно у перехідній точці

Діаграму стану системи з проміжною фазою, яка плавиться конгруентно у перехідній точці, наведено на рис. 53. Даний тип діаграм характерний тим, що склад сполуки співпадає з перехідною

точкою p . При цьому проміжна γ -фаза (на основі сполуки A_mB_n) кристалізується із розплаву за схемою $L_p \rightleftharpoons \gamma_p$ не тільки у сплаві p , склад якого співпадає зі стехіометричним складом сполуки A_mB_n , але і в інших сплавах, розташованих між точками p і k . Горизонталь pk є дотичною до кривої ліквідусу у точці p , метастабільне продовження якої знаходиться у двофазній області $\gamma+\beta$.

При температурі горизонталі pk у всіх сплавах відрізка pk проходить кристалізація γ -фази із рідини L_p : $L_p \rightleftharpoons \gamma_p$. Цей процес відповідає кристалізації конгруентної сполуки, а тому правило фаз можна записати: $C=K-\Phi+I=1-2+1=0$ (проміжна сполука з конгруентним характером плавлення розглядається як окремий компонент). Первинні виділення β -кристалів (згідно з кривою ліквідусу pB') у цьому перетворенні участі не беруть, що можна записати як $L_p \rightleftharpoons \gamma_p(+\beta_k)$. У системі також проходить неваріантний евтектичний процес: $L_e \rightleftharpoons \alpha_a + \gamma_c$.

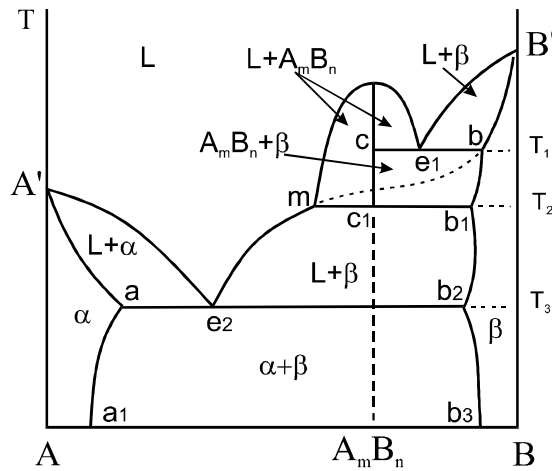


Рис.54. Діаграма стану системи з утворенням ендотермічної сполуки

Діаграму стану подвійної системи з утворенням ендотермічної сполуки A_mB_n наведено на рис. 54. Особливість цієї системи полягає у появі рідини у сплавах, склад яких знаходиться між c_1 і b_1 , які раніше при температурі T_1 повністю затверділи. При температурі T_2 (тобто

при охолодженні) ендотермічна сполука повністю розкладається і рідина зникає тільки при температурі другої евтектики T_3 .

Діаграма стану системи з проміжною фазою, що утворюється у твердому стані. Сполуки можуть утворюватися як з рідкої фази, так і у випадку її відсутності з твердої фази. До таких сполук відносяться упорядковані тверді розчини стехіометричного складу (фази Курнакова) або сполуки, які утворюються із двох твердих граничних розчинів на основі вихідних компонентів (α на основі компонента A і β на основі компонента B), як це показано на рис. 55.

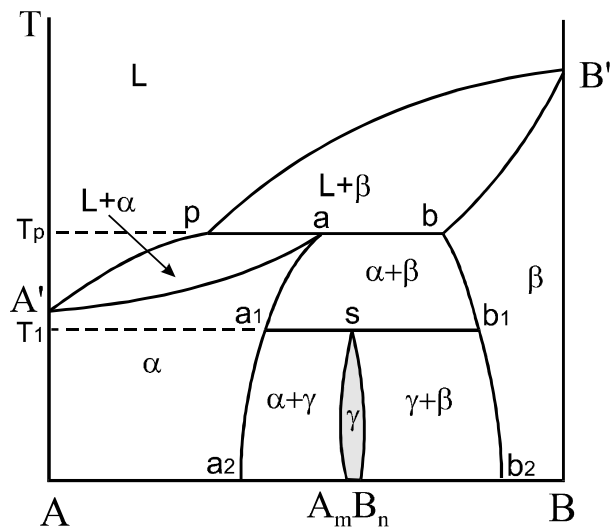


Рис.55. Діаграма стану системи з проміжною фазою, що утворюється у твердому стані

При температурі T_1 , α -твердий розчин складу точки a_1 , взаємодіючи з β -твердим розчином складу точки b_1 , утворюють проміжну γ -фазу складу s на основі сполуки A_mB_n . Дана трифазна неваріантна рівновага описується процесом $\alpha_{a1} + \beta_{b1} \rightleftharpoons \gamma_s$ і називається *перитектоїдною*. Від перитектичного ($L_p + \beta_b \rightleftharpoons \alpha_a$ при температурі T_p) даний процес відрізняється тим, що у ньому не бере участь рідка фаза L . Нонваріантна горизонтальна лінія a_1b_1 називається перитектоїдною.

3.4. Двокомпонентні системи із поліморфними перетвореннями вихідних компонентів і проміжних фаз

Поліморфним перетворенням (поліморфізмом) називається здатність простих і складних речовин мати різну кристалічну структуру в залежності від зовнішніх умов – температури і тиску. Як і процеси переходу речовини із одного агрегатного стану в інший, поліморфне перетворення супроводжується виділенням (поглинанням) прихованої теплоти перетворення і при заданому тиску проходить за сталої температури ($C=K-\Phi+I=I-2+I=0$). При поліморфному перетворенні може змінюватись не тільки тип кристалічної ґратки, але і її компактність (щільність укладки), що призводить до зміни фізико-хімічних і електрофізичних властивостей.

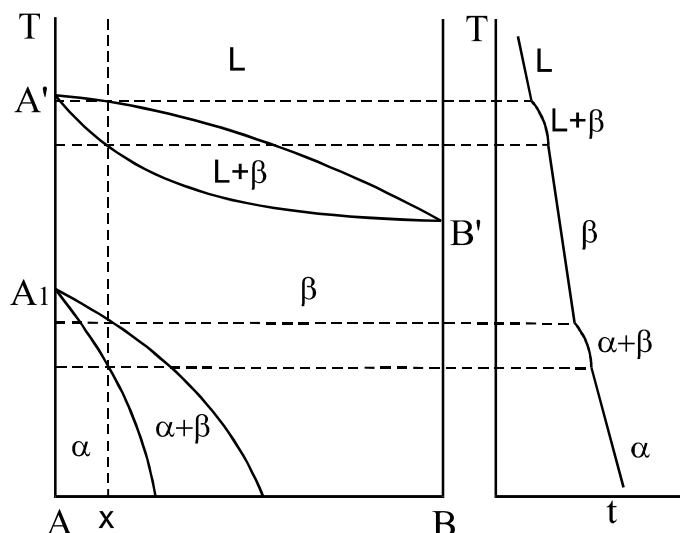


Рис.56. Діаграма стану системи з утворенням β -неперервного твердого розчину на основі високотемпературної модифікації компонента А і компонента В та α -граничного твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації компонента А і компонента В

Моноваріантна рівновага твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій компонентів. На рис. 56 наведено діаграму стану системи, в якій компонент А характеризується наявністю поліморфного перетворення при температурі T_{A1} . У цій системі

утворюється β -неперервний ряд твердих розчинів між компонентом B і високотемпературною модифікацією компонента A .

На основі низькотемпературної модифікації компонента A утворюється α -граничний твердий розчин. Нонваріантна рівновага α і β поліморфних модифікацій спостерігається тільки для чистого компонента A ($C=K-\Phi+I=I-2+I=0$). У твердих розчинах цей процес проходить в інтервалі температур (сплав x). При додаванні компонента B до компонента A температура переходу $\beta \rightarrow \alpha$ знижується, що призводить до розширення області α -твердого розчину.

На рис. 57 представлені діаграми стану систем із закритою областю β -твердого розчину на основі компонента A , який має три поліморфні модифікації.

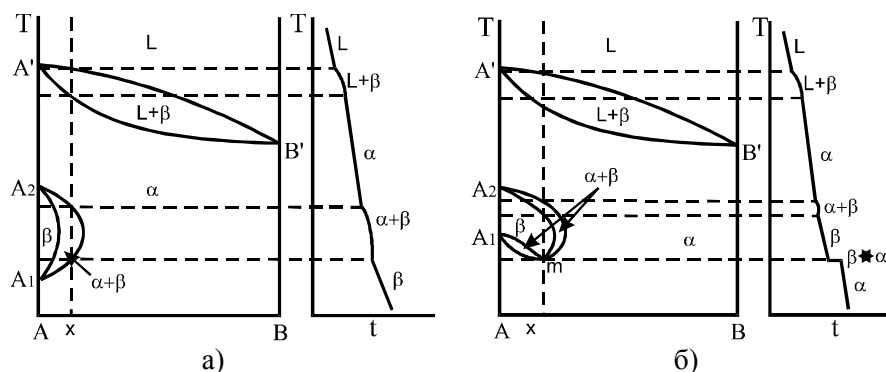


Рис.57. Діаграма стану системи з утворенням α -неперервного твердого розчину на основі високо- і низькотемпературної модифікації компонента A і компонента B та β -граничного твердого розчину на основі середньотемпературної модифікації компонента A і компонента B

Низькотемпературна і високотемпературна модифікації компонента A ізоморфні між собою (мають однакові кристалічні структури), а також із компонентом B , і утворюють неперервний ряд α -твердих розчинів. На основі середньотемпературної модифікації компонента A утворюється β -граничний твердий розчин. Закрита область β -твердих розчинів утворюється за рахунок того, що збільшення в сплавах вмісту компонента B знижує температуру поліморфного перетворення із високо- у середньотемпературну і

підвищує температуру перетворення із низько- у середньотемпературну модифікацію компонента A (рис. 57 а).

Якщо компонент B одночасно понижує температуру обох поліморфних перетворень і має обмежену розчинність в середньотемпературній модифікації компонента A , то на діаграмі утворюється замкнута β -область (рис. 57 б), яка обмежена провисаючою петлею β -фази із мінімумом (точка m). Кристалізація сплаву, склад якого проходить через точку m , характеризується нонваріантним процесом. У цій екстремальній точці склад α - і β -твердих розчинів ідентичний (II-й закон Гіббса-Розебома) і згідно з доповненням Ван дер-Ваальса до правила фаз варіантність системи дорівнює нулю.

На рис. 58 зображено діаграми стану систем, в яких компоненти A і B мають поліморфні модифікації і на їх основі утворюють неперервні ряди твердих розчинів.

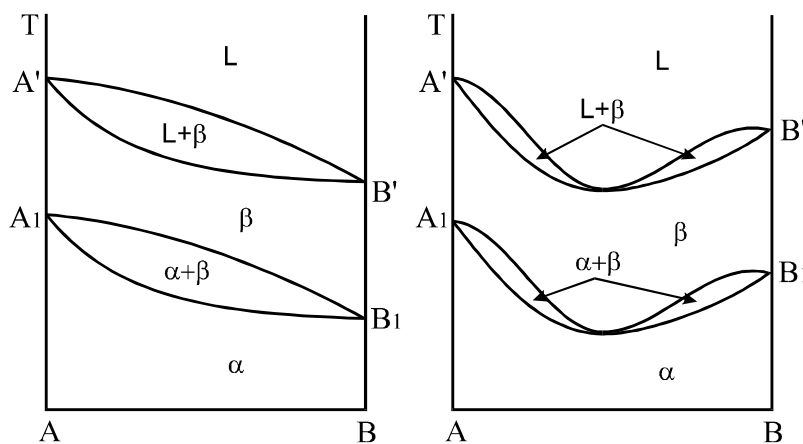


Рис.58. Діаграми стану систем, в яких компоненти A і B мають поліморфні модифікації

Діаграму стану системи $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Cs_3Sb_2Br_9$, яка характеризується утворенням неперервного ряду α -твердих розчинів на основі сполуки $Rb_3Sb_2Br_9$ та високотемпературної модифікації сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ без екстремумів на кривих ліквідусу та солідусу, наведено на рис. 59. Необмежена розчинність компонентів пояснюється їх ізоструктурністю та близькістю розмірних факторів

частинок, що заміщуються (*Rb* і *Cs*). Ці тернарні сполуки кристалізуються в тригональній сингонії, просторова група $P3m1$, з параметрами кристалічної ґратки: $a=0,7848(3)$, $c=0,9612(5)$ нм для $Rb_3Sb_2Br_9$ і $a=0,7912(1)$, $c=0,9693(1)$ нм для високотемпературної модифікації $Cs_3Sb_2Br_9$.

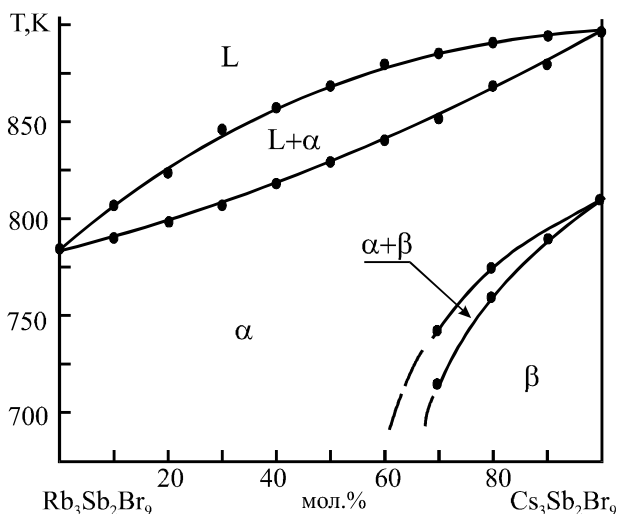


Рис.59. Діаграма стану системи $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Cs_3Sb_2Br_9$

У сполуці $Cs_3Sb_2Br_9$ при 810 К наявне поліморфне перетворення. Температури ендотермічних ефектів, пов'язаних із поліморфізмом тернарного броміду $Cs_3Sb_2Br_9$ і твердих розчинів на його основі, різко спадають із збільшенням вмісту рубідієвого компонента в сплавах. На основі низькотемпературної модифікації $Cs_3Sb_2Br_9$ утворюються β -граничні тверді розчини, протяжність яких з пониженням температури зростає і досягає близько 30 % при 650 К.

Діаграма стану системи із нонваріантною евтектоїдною рівновагою. На рис. 60 зображено діаграму стану системи, яка характеризується двома нонваріантними процесами: евтектичною рівновагою (при T_e) $L_e \rightleftharpoons \alpha_a + \gamma_b$ і евтектоїдною рівновагою (при T_{el}) $\beta_{el} \rightleftharpoons \alpha_{al} + \gamma_{bl}$. γ -твердий розчин утворюється на основі компонента *B*, а α - і β -тверді розчини відповідно на основі низько- і високотемпературної модифікацій компонента *A*. Горизонталь a_1b_1

називається *евтектоїдною* горизонталлю, а точка e_1 – *евтектоїдною* точкою. Суміш кристалів $\alpha_{a1} + \gamma_{b1}$, які утворились за рахунок нонваріантного процесу $\beta_{e1} \Leftrightarrow \alpha_{a1} + \gamma_{b1}$, називається *евтектоїдною* (*евтектоїд*).

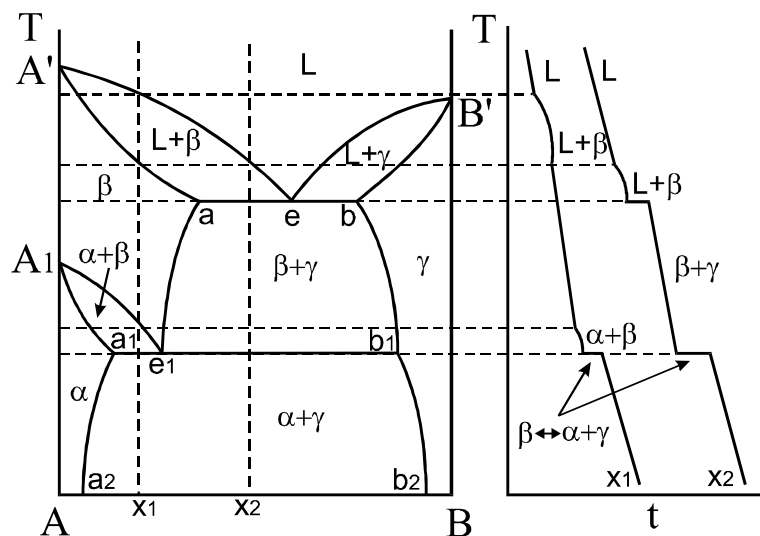


Рис.60. Діаграма стану системи із нонваріантною евтектоїдною рівновагою

Як і евтектику, евтектоїд не можна називати механічною сумішшю. Евтектоїд утворюється в результаті розпаду однієї твердої фази на дві інші, і даний процес є складною фізико-хімічною взаємодією. Евтектоїдна суміш кристалів, як правило, має більш тонку внутрішню будову в порівнянні з евтектичною сумішшю, яка кристалізується із розплаву.

На рис. 61 наведено діаграму стану двокомпонентної системи $TlCl-I$. Як було вище зазначено, у системах за участю галогенідів талію(I) утворюються необмежені ряди твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідусу та солідусу (II-й тип діаграм стану за Розебомом). Значна різниця в значеннях іонних радіусів хлору та йоду ($r_{Cl} = 0,181$; $r_I = 0,220$; різниця в іонних радіусах складає $\approx 17,7\%$) призводить до розриву необмеженої розчинності компонентів у твердій фазі. Тому система $TlCl-I$ відноситься до евтектичного типу взаємодії з

утворенням широких областей розчинності (α -, β - і γ -фази) на основі хлориду та відповідно низько- і високотемпературних модифікацій йодиду талію(I). Криві первинної кристалізації вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці з координатами 50 мол.% TlCl (588 K), яка характеризується рівноважним процесом: $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. При 450 K у йодиді талію(I) відбувається нонваріантний процес поліморфного переходу із низько- (ромбічна сингонія з параметрами елементарної комірки: $a=0,524 \pm 0,002$, $b=0,475 \pm 0,002$; $c=1,292 \pm 0,001$ nm) у високотемпературну модифікацію (кубічна сингонія, $a=0,4198 \pm 0,0002$ nm). Збільшення концентрації хлориду талію(I) призводить до пониження температури фазового переходу (438 K).

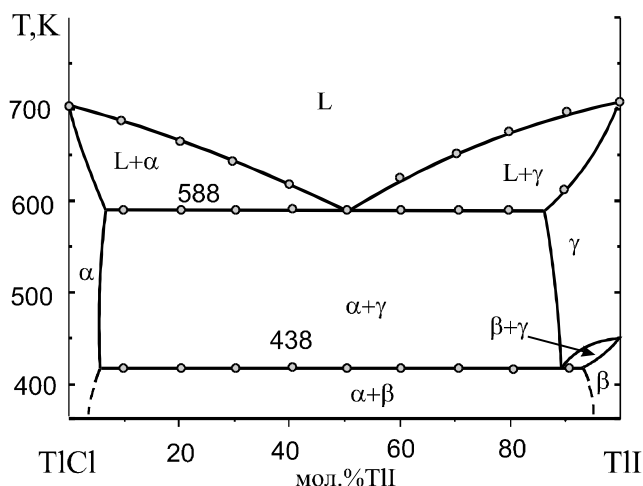


Рис.61. Діаграма стану системи TlCl-TlI

Діаграма стану з нонваріантною монотектоїдною рівновагою. На рис. 62 наведено діаграму стану з нонваріантною монотектоїдною рівновагою. Перетворення, які відбуваються в сплавах даного типу взаємодії мало чим відрізняються від діаграм з евтектоїдним перетворенням. Компонент B має дві поліморфні модифікації. Високотемпературна модифікація з компонентом A утворює неперервний ряд α -твердих розчинів, а на основі

низькотемпературної модифікації компонента B утворюється граничний β -твердий розчин. Особливістю даної діаграми є “розширення” α -твердого на два тверді розчини (α' і α''). Ці тверді розчини характеризуються однаковими кристалічними ґратками і відрізняються один від одного тільки хімічним складом. Точка k на бінодальній кривій характерна тим, що в ній склад α' і α'' -твердих розчинів ідентичний. Горизонталь ab називається *монотектоїдною*, а точка n – *монотектоїдною* точкою. При температурі монотектоїдної горизонталі (T_e) відбувається монотектоїдна реакція: $\alpha_n \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$.

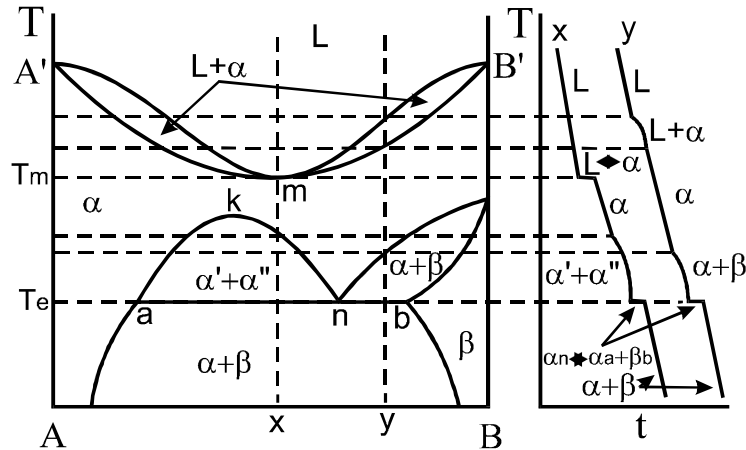


Рис.62. Діаграма стану з неваріантною монотектоїдною рівновагою

Діаграма стану системи з неваріантною метатектичною рівновагою. Метатектична рівновага — це рівновага кристалів однієї твердої фази з рідиною і кристалами іншої твердої фази.

На рис. 63 горизонталь an називається *метатектичною*, а точка m – *метатектичною* точкою. При температурі t_m відбувається неваріантний процес: $\beta_m \rightleftharpoons L_n + \alpha_a$. Первинні виділення кристалів β -твердого розчину розплавляються з утворенням α -твердого розчину складу точки a і рідини складу точки n . Метатектичну рівновагу ще називають *кататектичною*, що означає “той, що плавиться нижче”. При температурі T_e система характеризується проходженням неваріантного евтектичного процесу: $L_e \rightleftharpoons \alpha_{al} + \gamma_b$.

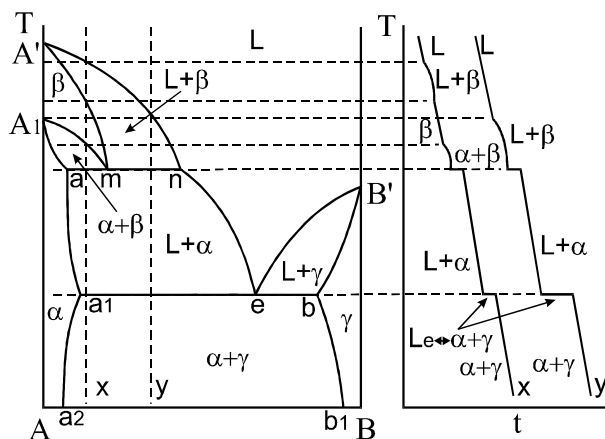


Рис.63. Діаграма стану системи з неваріантною метатектичною рівновагою

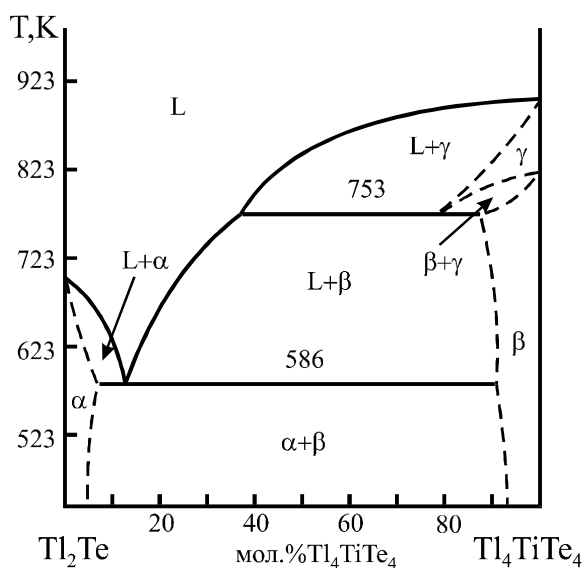


Рис.64. Діаграма стану системи $Tl_2Te-Tl_4TiTe_4$

На рис. 64 наведено діаграму стану системи $Tl_2Te-Tl_4TiTe_4$, яка є частковою діаграмою системи $Tl_2Te-TiTe_2$. Система характеризується

проходженням нонваріантного евтектичного процесу при 586 К: $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, де α - і β -фази є граничними твердими розчинами сполук Tl_2Te і Tl_4TiTe_4 відповідно. При температурі 773 К у сполуки Tl_4TiTe_4 зафіксоване поліморфне перетворення ($\beta \rightarrow \gamma$). При 753 К у системі проходить метатектичний рівноважний процес: $\gamma \leftrightarrow L + \beta$.

Діаграми стану систем із поліморфними проміжними фазами. У попередньому матеріалі розглядались різні типи діаграм стану двокомпонентних систем, які характеризуються утворенням проміжних фаз. Наявність поліморфних перетворень у проміжних фазах значно ускладнює вигляд діаграм стану.

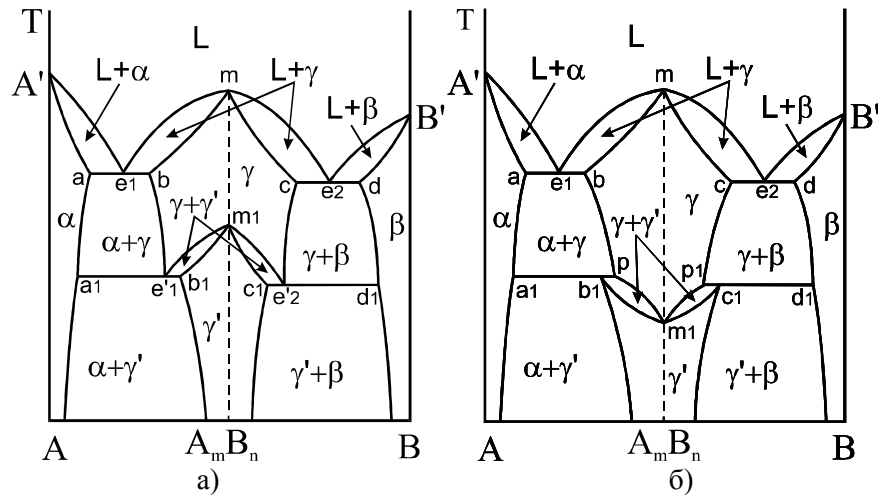


Рис.65. Діаграми стану систем із наявністю поліморфних перетворень у проміжних фазах

Проміжна поліморфна γ -фаза на основі сполуки A_mB_n має змінний склад, а компоненти A і B утворюють відповідно α - і β -граничні тверді розчини. У сполуці A_mB_n , що не дисоціює в твердому стані, (дальтонідна фаза, ордината показана пунктиром) поліморфне перетворення проходить за сталої температури T_{m1} , а в твердих розчинах на основі сполуки в інтервалі температур. Якщо компоненти A і B понижують температуру поліморфного переходу твердих розчинів на основі сполуки $\gamma(A_mB_n) \Rightarrow \gamma'(A_mB_n)$ (рис. 65 а), то двофазні області $\gamma + \gamma'$ твердих розчинів межують з евтектоїдними

горизонталлями a_1b_1 і c_1d_1 . Точка m_1 поліморфного переходу $\gamma \rightarrow \gamma'$ є максимумом. Якщо ж компоненти A і B підвищують температуру поліморфного переходу $\gamma \rightarrow \gamma'$ твердих розчинів на основі сполуки, то діаграма стану має вигляд, показаний на рис. 65 б. Точка m_1 переходу $\gamma \rightarrow \gamma'$ є мінімумом, а двофазні області $\gamma + \gamma'$ твердих розчинів межують з перитектоїдними горизонталлями a_1p і p_1d_1 . Представлені на рис. 65 діаграми стану можна вважати комбінованими, оскільки в них зустрічаються різні елементи простих діаграм і тому у наведених системах не важко прослідкувати кристалізацію будь-якого сплаву.

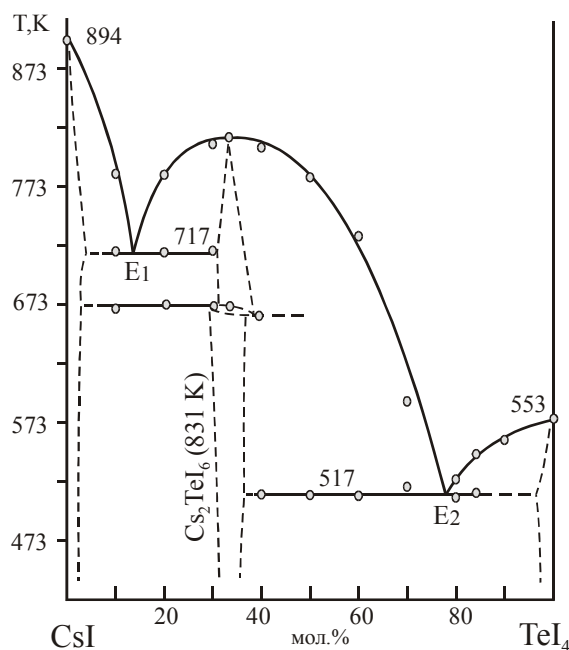


Рис.66. Діаграма стану системи $CsI-TeI_4$

На рис. 66 зображено діаграму стану системи $CsI-TeI_4$. При співвідношенні вихідних йодидів 2:1 у системі утворюється проміжна фаза Cs_2TeI_6 з конгруентним характером плавлення при 811 К. Дана сполука поділяє вихідну діаграму на дві часткові діаграми стану евтектичного типу. Гілки первинних кристалізацій вихідних CsI , TeI_4 та проміжної тернарної сполуки Cs_2TeI_6 перетинаються в двох

евтектичних точках з координатами: 13 мол.% TeI_4 , 717 К ($L \rightleftharpoons \text{CsI} + \text{Cs}_2\text{TeI}_6$); 74 мол.% TeI_4 , 517 К ($L \rightleftharpoons \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{TeI}_4$). При температурі 673 К у сполуці Cs_2TeI_6 зафіксовано поліморфне перетворення.

3.5. Обмежена розчинність компонентів у рідкому стані

Вважається, що розшаруванню у рідкому стані сприяє виникнення у розплаві однойменних міжатомних зв'язків, збільшення різниці у температурах плавлення компонентів та у значеннях поверхневого натягу. Підсилення зв'язків між різнойменними атомами приводить спочатку до утворення необмеженої розчинності в рідкому стані, а потім проміжних фаз. Таким чином, розшарування і утворення проміжних фаз виключають одне одного, хоч із даної закономірності можливі винятки.

Повна відсутність розчинності в рідкому стані є таким же неможливим випадком, як і відсутність розчинності в твердому стані. У випадку обмеженої розчинності компонентів у рідкому стані неперервний ряд твердих розчинів не утворюється, а граничні тверді розчини на основі компонентів мають невелику протяжність або практично відсутні.

Діаграма стану системи з нонваріантною монотектичною рівновагою. Якщо обмежена розчинність компонентів у рідкому стані спостерігається у вузькому інтервалі концентрацій, то діаграма стану такої системи має вигляд, наведений на рис. 67.

Двофазна область L_1+L_2 розшарування в рідкому стані спостерігається тільки для сплавів між точками a і m , на які опираються гілки бінодалі akm . При температурах вище бінодалі akm компоненти A і B необмежено розчиняються один в одному. Гілки ak і km бінодалі показують, як змінюється розчинність компонента B у компоненті A у рідкому стані. Максимальна точка k на бінодальній кривій називається *критичною* точкою, оскільки при температурі T_k , що їй відповідає, склад L_1 і L_2 не відрізняються один від одного.

При температурі T_m у сплавах ділянки ab відбувається нонваріантний монотектичний процес: $L_m \rightleftharpoons L_a + \beta_b$, тобто рідина складу точки m розпадається на рідину складу точки a і β -кристали граничних твердих розчинів на основі компонента B . Горизонталь ab називається *монотектичною*, а точка m – *монотектичною* точкою.

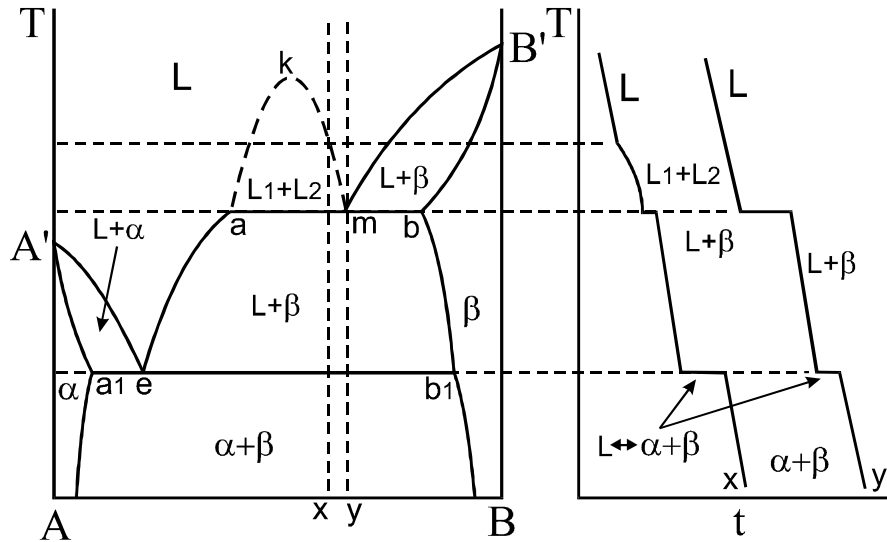


Рис.67. Діаграма стану системи з неваріантною монотектичною рівновагою

При температурі T_e відбувається неваріантний рівноважний евтектичний процес: $L_e \leftrightarrow \alpha_{al} + \beta_{bl}$. Про фазові перетворення в різних сплавах можна судити з кривих охолодження характерних сплавів.

Не зважаючи на різні шляхи кристалізації, всі сплави (складу x і y) у твердому стані містять дві структурні складові – первинні β -кристали граничних твердих розчинів на основі компонента B і евтектику ($\alpha + \beta$).

На рис. 68 наведено діаграму стану системи $Tl_9Bi-Tl_9BiSe_6$. У системі утворюються α - і β -граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів Tl_9Bi і Tl_9BiSe_6 відповідно.

У концентраційному інтервалі 28–80 мол.% Tl_9BiSe_6 спостерігається розшарування у рідкій фазі. Система характеризується двома неваріантними рівноважними процесами: евтектичним (при 583 K) $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (евтектика вироджена з боку Tl_9Bi) і монотектичним (при 653 K) $L_m \leftrightarrow L_a + \beta_b$.

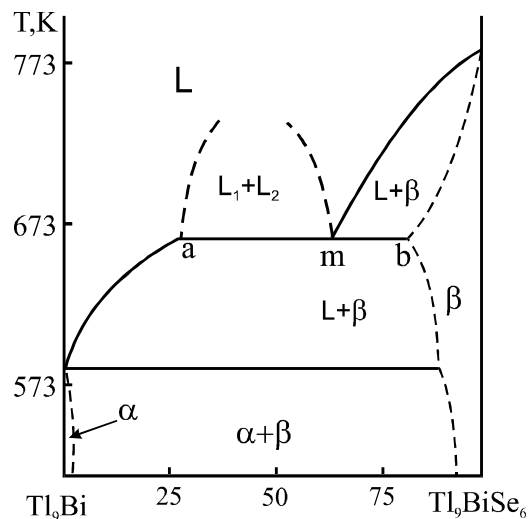


Рис.68. Діаграма стану системи $Tl_9Bi-Tl_9BiSe_6$

Діаграма стану системи з нонваріантною синтектичною рівновагою. Діаграма стану системи з нонваріантною синтектичною рівновагою (рис. 69) характерна тим, що проміжна γ -фаза на основі сполуки A_mB_n утворюється при взаємодії двох рідких фаз, а саме, рідини складу точки b і рідини складу точки c . Цей процес можна записати: $L_b+L_c \rightleftharpoons \gamma_s$. Обмежена розчинність компонентів A і B у рідкому стані зображається бінодальною кривою bkc . Пунктиром (під бінодальною кривою) показаний прихований максимум проміжної фази. На основі компонентів A і B утворюються граничні тверді розчини (α і β). У сплаві, який відповідає стехіометрії сполуки A_mB_n (сплав складу s), на основі якої утворюється проміжна γ -фаза, після розшарування, що проходить в інтервалі температур (T_k-T_s) , починається синтектична реакція: $L_b+L_c \rightleftharpoons \gamma_s$. Причому, кількості взаємодіючих рідких фаз саме достатньо для утворення проміжної γ -фази, вони можуть бути визначені за правилом важеля. Кінцеве затвердіння у сплавах концентраційного інтервалу e_1-e_2 проходить на евтектичних горизонтах ab_1 і c_1d , де поряд із первинними виділеннями кристалів γ -фази відбувається відповідно вторинна кристалізація евтектик $\alpha+\gamma$ і $\gamma+\beta$.

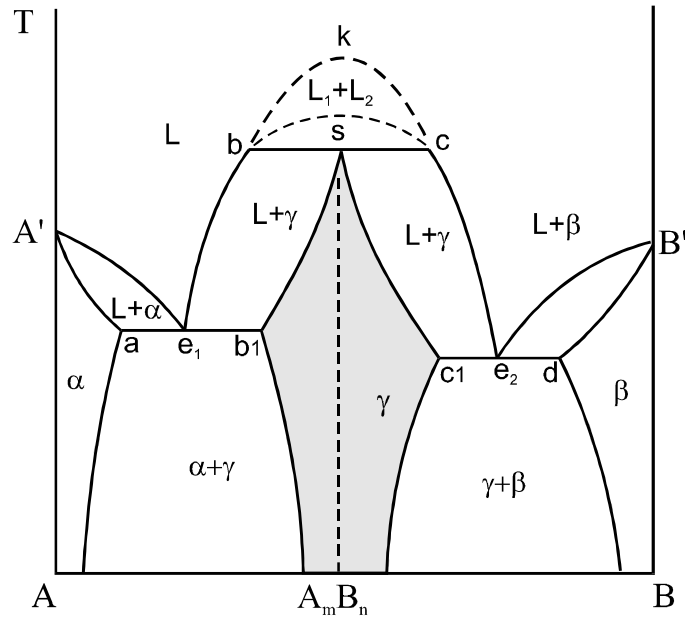


Рис.69. Діаграма стану системи з неваріантною синтектичною рівновагою

Якщо склад проміжної γ -фази співпадає з однією з кінцевих точок неваріантної горизонталі ss_1 (точка s), то діаграма стану набуває вигляду, наведеного на рис. 70. У даному випадку горизонталь ss_1 не є синтектичною і розглядається як дотична до кривої ліквідусу (первинна кристалізація γ -фази) es . Точка s буде точкою максимуму проміжної γ -фази (утворюється на основі сполуки A_mB_n), яка плавиться конгруентно. В усіх сплавах відрізка ss_1 проходить кристалізація γ -фази при сталій температурі T_s : $L_s \rightleftharpoons \gamma_s$. Присутня в сплавах третя фаза (L_{s1}) у даному перетворенні участі не бере. Так, у сплаві x , після розшарування (L_1+L_2) проходить кристалізація γ -фази при сталій температурі (T_s) у присутності рідини L_{s1} ($L_s \rightleftharpoons \gamma_s(+L_{s1})$), кристалізація γ -фази – в інтервалі температур (T_s-T_p) і повне затвердіння (при температурі T_p) проходить на перитектичній горизонталі cP , яка характеризується неваріантним рівноважним процесом: $L_p + \gamma_c \rightleftharpoons \beta_d$.

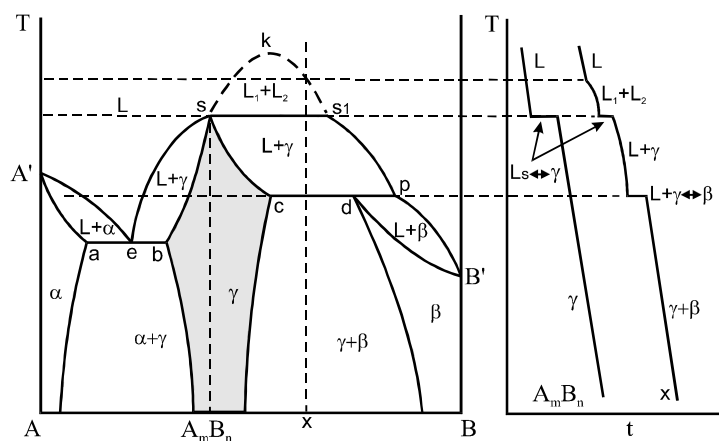


Рис.70. Діаграма стану системи з неваріантною синтектичною рівновагою (утворення проміжної фази в перехідній точці)

Для прикладу системи, яка характеризується наявністю синтектичного процесу, розглянемо діаграму стану системи $TlCl-Tl_2Se$ (рис. 71).

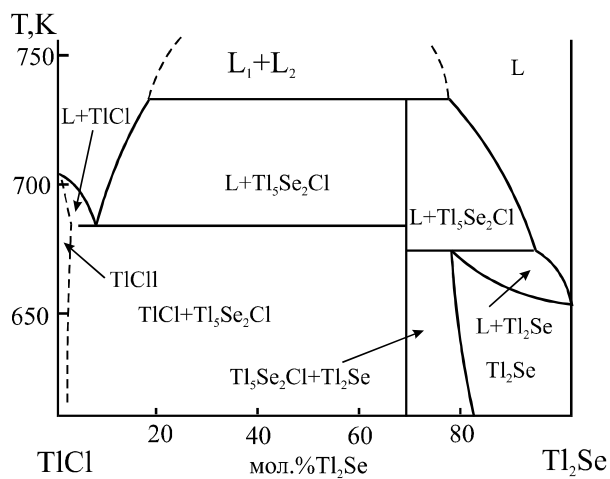


Рис.71. Діаграма стану системи $TlCl-Tl_2Se$

У системі утворюється проміжна фаза складу Tl_5Se_2Cl за синтектичною реакцією. В інтервалі концентрацій 20–85 мол.% Tl_2Se при температурі вищій за 730 К спостерігається розшарування у рідкій фазі. При 689 К відбувається нонваріантний евтектичний $L \Leftrightarrow TlCl + Tl_5Se_2Cl$ (координата евтектичної точки 8 мол.% Tl_2Se) і при 684 К – перитектичний $L + Tl_5Se_2Cl \Leftrightarrow Tl_2Se$ процеси. Сполука Tl_2Se характеризується широкою (до 18 мол.%) областю гомогенності.

3.6. Загальна характеристика фазових рівноваг у подвійних системах

Аналіз подвійних діаграм стану дає можливість вивести деякі закономірності щодо фазових рівноваг у подвійних системах.

Рівновага трьох фаз при сталій температурі зображається сукупністю трьох точок на нонваріантній горизонталі ($C = K - \Phi + I = 2 - 3 + 1 = 0$). Геометричним образом трифазної рівноваги є конодний трикутник aeb і pcd (рис. 72), вироджений у двокомпонентних системах у лінію, яку можна розглядати як три коноди (ae , eb , ab для трикутника aeb і pc , cd , pd для трикутника pcd), кожна з яких з'єднує склад двох рівноважних фаз. Трифазна реакція завжди проходить при сталій температурі.

Якщо при взаємодії двох крайніх на горизонталі фаз (точки p і d , рис. 72) утворюється третя проміжна за складом фаза c , то цей процес відповідає *перитектичній*, *перитектоїдній* або *синтектичній* реакції. Якщо одна фаза проміжного складу e розпадається на дві інші фази крайніх складів a і b , то цей процес відповідає *евтектичній*, *евтектоїдній*, *монотектичній*, *монотектоїдній* або *метатектичній* рівновазі.

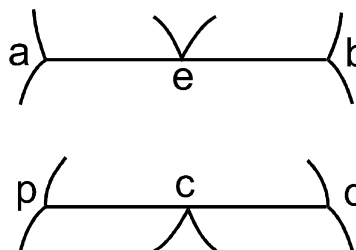


Рис.72. Рівноваги на нонваріантних горизонталях

Рівновага двох фаз змінного складу при різних температурах зображується двома спряженими лініями. При сталій температурі склад рівноважних фаз зображують дві точки на цих кривих, які можна з'єднати конодою. Крім того, рівновагу двох фаз можна

зобразити точкою, якщо склад цих фаз при даній температурі однаковий. У цьому випадку двофазна рівновага є нонваріантною (діаграма стану утворення сполуки з відкритим максимумом).

Дослідження реальних діаграм стану показує, що вони є не якимось певним типом із розглянутих діаграм, а їх комбінацію. Комбінованими (складними) діаграмами стану називаються такі діаграми, у побудові яких можна виділити простіші складові частини. При їх побудові слід користуватись такими правилами:

- Однофазні області можуть стикатись одна з одною тільки в точці та ніколи не відділяються одна від одної граничною кривою.
- Дві сусідні однофазні області відокремлені одна від одної двофазною областю (α , $\alpha+\beta$, β).
- Дві сусідні двофазні області завжди розділені між собою однофазною областю або горизонталлю нонваріантної рівноваги.
- До горизонталі нонваріантної рівноваги підходять три різні двофазні області, тобто шість граничних кривих (рис. 72).
- Якщо одна з рівноважних фаз не бере участі у трифазній рівновазі на нонваріантній горизонталі, то така горизонталь розділяє дві двофазні області, і до неї підходять чотири граничні криві. Кількість граничних кривих, що підходять до горизонталі нонваріантної рівноваги, може бути менше шести (чотирьох), якщо на діаграмі стану відсутні області граничних твердих розчинів на основі компонентів або проміжна фаза, яка бере участь у нонваріантному процесі має постійний хімічний склад.
- Дві сусідні горизонталі нонваріантної рівноваги можуть відділятися двофазною областю тільки в тому випадку, коли на кожній з цих горизонталей зустрічаються дві (із трьох) однакові фази.

Перераховані правила побудови простих і комбінованих діаграм стану подвійних систем впливають із правила фаз Гіббса та уявлень геометричної термодинаміки. Ці правила можна використовувати для контролю за побудовою досліджуваних діаграм стану.

Як приклад комбінованої діаграми стану двокомпонентної системи наведено діаграму стану системи Tl_2S-ZrS_2 (рис. 73 а) у всьому концентраційному інтервалі, яка побудована на основі даних термічного (ДТА) та рентенофазового (РФА) аналізів.

В інтервалі концентрацій 0–50 мол.% ZrS_2 система характеризується трьома гілками первинної кристалізації: вихідного сульфиду талію(I) та проміжних тернарних сполук Tl_4ZrS_4 і Tl_2ZrS_3 . Вони перетинаються в евтектичних точках: 6 мол.% ZrS_2 (575 K) і 38 мол.% ZrS_2 (935 K). Сполуки Tl_4ZrS_4 і Tl_2ZrS_3 плавляться конгруентно при температурах 985 K і 1085 K відповідно, причому Tl_2ZrS_3 – у перехідній точці. В інтервалі концентрацій 50–100 мол.% ZrS_2 система має складніший характер хімічної взаємодії. На цій ділянці діаграми стану виявлена сполука $Tl_2Zr_2S_5$, що утворюється при 1145 K за перитектичною реакцією: $L + ZrS_2 \rightleftharpoons Tl_2Zr_2S_5$

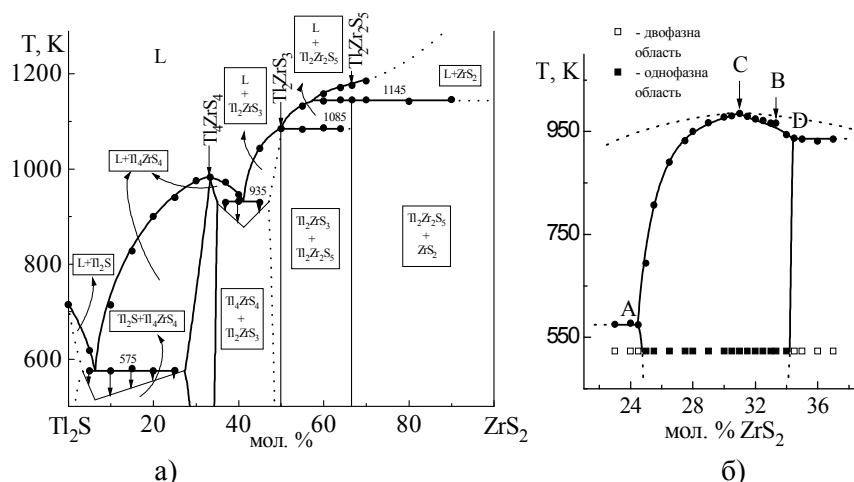


Рис.73. Діаграми стану систем $Tl_2S - ZrS_2$ (а) та в області існування сполуки Tl_4ZrS_4 (б)

На основі даних кількісної термографії (КДТА) побудовано діаграму стану у межах існування сполуки Tl_4ZrS_4 (рис. 73 б). Встановлено, що температурний максимум (985 K) в області гомогенності зміщений у бік більш легкоплавкого Tl_2S на 2,3 мол.%. Область гомогенності сполуки Tl_4ZrS_4 при евтектичних температурах (575 і 935 K) не перевищує 10 мол.%. Рентгенофазовий аналіз сплавів, відпалених та загартованих від температури 523 K, вказує на те, що область гомогенності при даній температурі не перевищує 8,5 мол.% і обмежується складами $(Tl_2S)_{74,5}(ZrS_2)_{25,5}$ і $(Tl_2S)_{66,0}(ZrS_2)_{34,0}$.